

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037220 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/38, 7/32, 7/48, 7/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013406
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-311033  
2002 年 10 月 25 日 (25.10.2002) JP  
特願 2003-101489 2003 年 4 月 4 日 (04.04.2003) JP  
特願 2003-332802 2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003) JP

佐 尚 (ISA, Takashi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 小口 希 (OGUCHI, Nozomi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 富永 直樹 (TOMINAGA, Naoki) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 神谷 有喜子 (KAMIYA, Yukiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高野 俊彦, 外 (TAKANO, Toshihiko et al.); 〒162-0834 東京都 新宿区 北町 3 2-8 0 2 高野・志波 国際特許事務所内 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都 中央区 銀座 7-5-5 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中根 俊彦 (NAKANE, Toshihiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 石野 弘和 (ISHINO, Hirokazu) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 伊

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SKIN PREPARATIONS FOR EXTERNAL USE

(54) 発明の名称: 皮膚外用剤

(57) Abstract: A skin preparation for external use which contains antibacterial zeolite and an ethylenediaminehydroxyethyltriacetic acid trisalt. A skin preparation for external use which contains antibacterial zeolite and alum and/or baked alum. A skin preparation for external use which contains antibacterial zeolite and polyoxyethylene polyoxypropylene 2-decyltetradecyl ether. It is intended to provide a skin preparation for external use containing antibacterial zeolite which has an effect of preventing the skin preparation for external use from color change or relieving the extent of the color change. It is also intended to provide a skin preparation for external use which is excellent in the preparation stability and the texture in using. It is furthermore intended to provide a skin preparation for external use which has an effect of preventing clothes from staining due to the adhesion of the skin preparation for external use or relieving the extent of the staining.

(57) 要約: 抗菌性ゼオライトとエチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩とを含有する皮膚外用剤である。抗菌性ゼオライトと、ミョウバン及び／又は焼ミョウバンとを含有する皮膚外用剤である。抗菌性ゼオライトとポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルとを含有する皮膚外用剤である。抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において、皮膚外用剤の変色を防止したり、変色の度合いを緩和したりする効果を有する皮膚外用剤を提供することを目的とする。また、製剤安定性と使用感触に優れた皮膚外用剤を提供することを目的とする。さらに、皮膚外用剤の衣類への汚染着を防止したり、汚染着の度合いを緩和したりする効果を有する皮膚外用剤を提供することを目的とする。

WO 2004/037220 A1

## 明細書

## 皮膚外用剤

## 5 技術分野

本発明は皮膚外用剤に関する。本発明の皮膚外用剤は、主に防臭を目的として、防臭用皮膚外用剤、防臭化粧料、制汗化粧料、消臭化粧料等として好ましく利用される。

(1) さらに詳しくは、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において耐  
10 変色性に優れた皮膚外用剤に関する。

(2) また、さらに詳しくは、抗菌性ゼオライトを配合した防臭化粧料であって、粉末成分の分散性及び耐変色性等の製剤安定性に優れ、かつ使用感触に極めて優れた皮膚外用剤に関する。

(3) また、さらに詳しくは、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤にお  
15 いて耐汚染着性に優れた皮膚外用剤に関する。

## 背景技術

[請求の範囲 1 の発明]

抗菌性ゼオライトは防腐剤や消臭剤として化粧料や医薬部外品等の皮膚外  
20 用剤に配合されている。

例えば、抗菌性ゼオライトを配合した抗菌性スプレー用組成物（特許文献 1－1 参照）や防臭化粧料（特許文献 1－2 参照）が開発されている。また、耐変色性を改良した防臭化粧料として、抗菌性ゼオライトにシリコーンを配合した技術が開示されている（特許文献 1－3 参照）。

25 特許文献 1－1 特開昭 63－250325 号公報

特許文献 1－2 特開平 8－26956 号公報

特許文献 1 - 3 特開平 8 - 9 2 0 5 1 号公報

抗菌性ゼオライトは単体では安定した皮膚外用剤成分ではある。しかしながら、皮膚外用剤に抗菌性ゼオライトを配合すると変色が起こる場合がある。

変色の原因は不明ではあるが、皮膚外用剤中には多くの原料が存在するため、配合原料若しくは配合原料の不純物等と反応して微妙に変色するものと考えられる。

例えば、特にアルミニウムヒドロキシクロライドを配合した制汗化粧料において、防腐剤若しくは消臭剤として抗菌性ゼオライトを配合すると、化粧料の外観上好ましくない変色が起こることが本発明者により確認されている。また、特に各種界面活性剤を配合した皮膚外用剤に抗菌性ゼオライトを配合した場合においても好ましくない変色が起こることが本発明者により確認されている。

本発明者は上述の課題に鑑みて鋭意研究した結果、驚くべきことにエチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩が皮膚外用剤中の抗菌性ゼオライトに対して変色防止効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において、皮膚外用剤の変色を防止したり、変色の度合いを緩和したりする効果に極めて優れている皮膚外用剤を提供するものである。

## 20 [請求の範囲 2 ~ 6 の発明]

抗菌性ゼオライトの粉末は防腐剤や消臭剤として化粧料や医薬部外品等の皮膚外用剤に配合されている。

例えば、抗菌性ゼオライトを配合した抗菌性スプレー用組成物（特許文献 2 - 1 参照）や防臭化粧料（特許文献 2 - 2 参照）が開発されている。また、耐変色性を改良した防臭化粧料として、抗菌性ゼオライトにシリコーンを配合した技術が開示されている（特許文献 2 - 3 参照）。

## 3

一方、ミョウバンを含有する制汗化粧料として、使い捨てタイプのシート状化粧料が開発されている（特許文献 2－4 参照）。

特許文献 2－1 特開昭 63－250325 号公報

特許文献 2－2 特開平 8－26956 号公報

5 特許文献 2－3 特開平 8－92051 号公報

特許文献 2－4 特開 2001－114660 号公報

防臭化粧料は、不快な体臭の発散や分泌を防止若しくは抑制するため、あるいは発散や分泌成分を消滅させるために用いられる化粧料である。この製品形態として、一般に、化粧水、クリーム、パウダー、スティックあるいはエアゾール等として利用されている。

体臭は汗が分解して臭いの原因となっている。汗に伴って生じる体臭を防止するには下記の方法がある。

(1) 収斂作用による防臭方法

強力な収斂作用で汗の発生を抑制し間接的に体臭を防止する。例えば、スルホ石炭酸亜鉛、クエン酸、または各種アルミニウム化合物などの収斂剤がよく用いられる。その他にエチルアルコールも収斂作用がある。この中でも、特にアルミニウム化合物（アルミニウムヒドロキシクロリド）がよく使われ、エアゾールタイプの場合はフロンガスとの相溶性に優れたプロピレングリコールとの複合体が開発されている。

20 (2) 殺菌作用による防臭方法

汗が分解し臭気を発生するのは細菌の分解作用によるものである。したがって、殺菌剤により細菌の発育を防ぎ、汗の分解、変臭を直接防止する。例えば、TMTD（テトラメチルチウラムジサルファイド）、塩化ベンザルコニウム、ハロカルバン等がよく用いられる。その他に、亜鉛華、精油、香料、葉緑素化合物なども抗菌作用があり防臭効果を発揮する。

25

(3) マスキング作用による防臭方法

通常の体臭は香水やオーデコロンなどでマスキングしてその臭いを消すことが出来る。また、香水やオーデコロンに上述の殺菌剤を配合して防臭効果を促進させる方法もある。

- 特許文献 2 - 1 ~ 2 - 3 に開示された防臭化粧料は、抗菌性ゼオライトの殺菌作用を利用した防臭方法である。しかしながら、抗菌性ゼオライトによる防臭化粧料は、クロルヒドロキシアルミニウムをはじめとしたハロゲンを含む制汗剤を使用すると、変色を生じて製剤の安定性が保ちにくいという課題があった。さらに、その使用性も肌への感触が滑らかでないという課題があった。したがって、製剤安定性に優れ、かつ使用性にも優れ、良好な防臭効果
- 5 効果を有する防臭化粧料の開発が望まれている。

本発明の目的は、製剤安定性と使用性に優れ、しかも防臭効果に優れている皮膚外用剤を提供することである。

- 本発明者等は、上述の観点から上記課題を解決するため、従来の防臭化粧料の変色と肌上での使用性の阻害原因について鋭意研究した結果、制汗剤として使用するクロルヒドロキシアルミニウム等のハロゲン化合物を配合すると、製剤の変色が生じ、さらには製剤の不均一性を生じることにより凝集が
- 15 起こり、ざらつき感の原因となって使用性を阻害することを見出した。そして、クロルヒドロキシアルミニウムを始めとするハロゲン化合物を配合する代わりに、ミョウバンまたは焼ミョウバンを配合すると、製剤安定性が向上し、
- 20 使用に際しざらつき感がなくなり、さらには、優れた防臭効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 従来の抗菌性ゼオライトを配合した防臭化粧料は、制汗剤としてクロルヒドロキシアルミニウムのようなハロゲンを含んだ化合物を多量に配合した場合は、分散性や変色等の製剤安定性は満足できるものではなかった。これは、
- 25 抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属がクロルヒドロキシアルミニウム等の制汗剤との相互作用により変色をきたすものと考えられる。本発明において最も

## 5

- 重要な点は、制汗剤として作用するミョウバンまたは焼ミョウバンを、抗菌性ゼオライトと同時に配合した場合に、製剤安定性に優れ、肌上での使用感触にも優れることを見出した点にあり、これらは従来技術からは決して予期し得ない効果である。なお、抗菌性ゼオライト、ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの配合量と比較して、分散性や変色性に製品として実質的に影響がなく問題がない配合量であれば、本発明において、クロルヒドロキシアルミニウム等のハロゲンを含んだ制汗剤を配合することは可能である。その場合、ハロゲンを含んだ制汗剤の配合量は皮膚外用剤全量に対して5質量%以下が好ましい。
- 10      また、本発明において、使用感触が優れる点については、分散性向上に伴う製剤の安定性効果が影響していると考えられるがその作用機構は明らかではない。

## [請求の範囲7～8の発明]

- 15      抗菌性ゼオライトは、防腐剤や消臭剤として化粧料や医薬部外品等の皮膚外用剤に配合されている。
- 例えば、抗菌性ゼオライトを配合した抗菌性スプレー用組成物（特許文献3－1参照）や防臭化粧料（特許文献3－2参照）が開発されている。また、耐変色性を改良した防臭化粧料として、抗菌性ゼオライトにシリコーンを配合した技術が開示されている（特許文献3－3参照）。
- 20

しかしながら、耐汚染着性を改良した皮膚外用剤や化粧料の報告はなされていない。

- 一方、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルは、化粧料に配合する界面活性剤として公知である（特許文献3－4参照）。
- 25

特許文献3－1    特開昭63－250325号公報

特許文献 3-2 特開平 8-26956 号公報

特許文献 3-3 特開平 8-92051 号公報

特許文献 3-4 特許第 3323339 号公報

抗菌性ゼオライトは単体では安定した皮膚外用剤成分ではある。

- 5      しかしながら、皮膚外用剤に抗菌性ゼオライトを配合すると変色が起こり、衣類に付着した場合衣類が汚染着する場合がある。

変色の原因は不明ではあるが、皮膚外用剤中には多くの原料が存在するため、配合原料若しくは配合原料の不純物等と反応して微妙に変色するものと考えられる。

- 10      例えば、特にアルミニウムハイドロキシクロライドを配合した制汗化粧料において、防腐剤若しくは消臭剤として抗菌性ゼオライトを配合すると、化粧料の外観上好ましくない変色が起こることが本発明者により確認されている。

- 15      また、制汗化粧料が衣類に付着し、汗と日光等においても好ましくない変色が起こり、それが衣類に付着すると汚染着することが本発明者により確認されている。

- 20      本発明者は上述の課題に鑑みて鋭意研究した結果、驚くべきことに、抗菌性ゼオライトとポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルとを併用すると、耐汚染着効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において、衣類への耐汚染着効果に極めて優れた皮膚外用剤を提供するものである。

#### 発明の開示

- 25      [請求の範囲 1 の発明]

すなわち、本発明は抗菌性ゼオライトとエチレンジアミンヒドロキシエチ

ル三酢酸三塩とを含有する皮膚外用剤を提供するものである。

[請求の範囲 2～6 の発明]

すなわち、本発明は、抗菌性ゼオライトと、ミョウバン及び／又は焼ミョウバンとを含有する皮膚外用剤を提供するものである。

- 5      また、本発明は、前記抗菌性ゼオライトの含有量が皮膚外用剤全量に対して 0.1～90 質量%である上記の皮膚外用剤を提供するものである。

さらに、本発明は、前記ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの含有量が、前記抗菌性ゼオライトの含有量に対して、質量比で 0.1 以上である上記の皮膚外用剤を提供するものである。

- 10      また、本発明は、前記抗菌性ゼオライトの含有量が防臭化粧料全量に対して 0.1～70 質量%であり、前記ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの含有量が皮膚外用剤全量に対して 0.01～80 質量%である上記の皮膚外用剤を提供するものである。

- さらに、本発明は、前記抗菌性ゼオライトの平均粒径が 10  $\mu\text{m}$  以下であり、  
15      粒度分布において粒径が 15  $\mu\text{m}$  を超えるものが 20% 以下であり、前記ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの平均粒径が 0.01～50  $\mu\text{m}$  である上記の皮膚外用剤を提供するものである。

[請求の範囲 7～8 の発明]

- すなわち、本発明は、抗菌性ゼオライトとポリオキシエチレンポリオキシ  
20      プロピレン2-デシルテトラデシルエーテルとを含有する皮膚外用剤を提供するものである。

- また、本発明は、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルのポリオキシエチレン単位が、20～28 E.O. で、ポリオキシプロピレン単位が、10～16 P.O. であることを特徴とする上記  
25      の皮膚外用剤を提供するものである。



発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

[請求の範囲 1 の発明]

- 5 本発明に用いる抗菌性ゼオライトは、ゼオライトのイオン交換可能な部分に抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトである。すなわち、ゼオライトのイオン交換可能なイオンの一部又は全部が抗菌性金属で置換されたゼオライトである。本発明においては、抗菌性金属イオンと共にアンモニウムイオンで置換されたゼオライトも好ましい。
- 10 ゼオライトは天然ゼオライト及び合成ゼオライトのいずれでもよい。ゼオライトは、一般に三次元骨格構造を有するアルミノシリケートであり、一般式としては、 $XM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$ で表示される。この一般式において、Mはイオン交換可能なイオンを表し、通常は1または2価の金属イオンである。nは（金属）イオンの原子価である。X及びYはそれぞれ金属酸化物、シリカ係数、Zは結晶水の数を表示している。
- 15

- ゼオライトの具体例としては、例えば、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、T型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノプチロライト、チャバサイト、エリオナイト等を挙げることができる。これらのゼオライトのイオン交換
- 20 容量は、A型ゼオライト  $7\text{ meq/g}$ 、X型ゼオライト  $6.4\text{ meq/g}$ 、Y型ゼオライト  $5\text{ meq/g}$ 、T型ゼオライト  $3.4\text{ meq/g}$ 、ソーダライト  $11.5\text{ meq/g}$ 、モルデナイト  $2.6\text{ meq/g}$ 、アナルサイム  $5\text{ meq/g}$ 、クリノプチロライト  $2.6\text{ meq/g}$ 、チャバサイト  $5\text{ meq/g}$ 、エリオナイト  $3.8\text{ meq/g}$  である。いずれも抗菌性金属
- 25 イオンやアンモニウムイオンでイオン交換するに十分な容量を有している。

ゼオライト中のイオン交換可能なイオンは、例えば、ナトリウムイオン、

カルシウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオン等である。また、これらのイオンに置換される抗菌性金属イオンは、例えば、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、又はタリウムのイオンであり、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオン、さらに好ましくは銀イオンである。

抗菌性金属イオンは、抗菌性の観点からは、ゼオライト中に 0.1～15 質量%含有されていることが好ましい。例えば、銀イオン 0.1～15%及び銅イオン又は亜鉛イオンを 0.1～8 質量%含有する抗菌性ゼオライトが好ましい。一方、アンモニウムイオンは、ゼオライト中に 20 質量%まで含有させることができるが、ゼオライトの変色を有効に防止するという観点から、ゼオライト中の 0.5～5%がより好ましく、0.5～2 質量%がさらに好ましい。なお、質量%とは 110℃乾燥基準のゼオライト中の質量百分率である。

本発明において抗菌性ゼオライトは市販品を使用できるが、抗菌性ゼオライトの製造方法としては、例えば下記の如く調製される。すなわち、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は、10～70℃、好ましくは 40～60℃で 3～24 時間、好ましくは 10～24 時間バッチ式又は連続式（例えば、カラム法）によって行うことができる。なお、上記混合水溶液の pH は 3～10 好ましくは 5～7 に調整することが適当である。該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。また、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えば、銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等であり、銅イオンは、硝酸銅（II）、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、硫酸銅等であり、亜鉛イオン

## 10

は硝酸亜鉛（I I）、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等であり、水銀イオンは、過塩素酸水銀、硝酸水銀、酢酸水銀であり、錫イオンは、硫酸錫等、鉛イオンは硫酸鉛、硝酸鉛等であり、ビスマスイオンは、塩化ビスマス、ヨウ化ビスマス等であり、カドミウムイオンは、過塩素酸カドミウム、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、酢酸カドミウムであり、クロムイオンは、過塩素酸クロム、硫酸クロム、硫酸アンモニウムクロム、硝酸クロム等であり、タリウムイオンは、過塩素酸タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、酢酸タリウム等を用いることができる。

ゼオライト中の抗菌性金属イオンの含有量は、前記混合水溶液中の各イオン（塩）濃度を調整することによって、適宜制御することができる。例えば、抗菌性ゼオライトが銀イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銀イオン濃度を0.002M/l～0.15M/lとすることによって、適宜銀イオン含有量0.1～5%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。また、抗菌性ゼオライトがさらに銅イオン、亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は0.1M/l～0.85M/l、亜鉛イオン濃度は0.15M/l～1.2M/lとすることによって、適宜銅イオン含有量0.1～8%、亜鉛イオン含有量0.1～8%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。抗菌性ゼオライトは、上記の混合水溶液以外に、各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

イオン交換が終了したゼオライトは、十分に洗浄した後乾燥する。乾燥は105℃～115℃又は減圧（1～30 Torr）下において70～90℃で行うことが好ましい。

なお、錫、ビスマス等適当な水溶性塩類のないイオンや有機イオンのイオン交換は、アルコールやアセトン等の有機溶媒溶液を用いて難溶性の塩基性

塩が析出しないように反応させることができる。

抗菌性ゼオライトの皮膚外用剤中の配合量は特に限定されない。配合目的並びに皮膚外用剤の製品形態によって、適宜決定される。

- 例えば、防腐剤として配合される場合は、通常、皮膚外用剤全量に対して
5. 0.05～10質量%程度が配合される。また、殺菌剤として配合される場合は、通常、皮膚外用剤全量に対して0.1～90質量%が製品形態に応じて配合される。例えば、ローションやクリームタイプの皮膚外用剤においては、皮膚外用剤全量に対して0.1～20質量%が好ましく、粉末タイプの皮膚外用剤においては、皮膚外用剤全量に対して0.5～80質量%が好ま
- 10 しく、スティックタイプの皮膚外用剤においては、皮膚外用剤全量に対して0.5～60質量%が好ましく、スプレータイプの皮膚外用剤に対しては0.5～50質量%が好ましい。

- 本発明に用いるエチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩は、キレート剤として公知の皮膚外用剤配合成分である。塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が挙げられ、好ましくはナトリウム塩である。
- 15 レワットOH-300（帝国化学産業株式会社）等の市販品が利用される。エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩の乾燥粉末は、通常、三水塩として本発明の皮膚外用剤に配合される。

- 本発明においては、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩は、特
- 20 異的に抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤の変色防止剤として作用する。なお、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩であるエチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム等と類似の化学構造を有し、キレート剤として周知のEDTA-3Na等には、皮膚外用剤の変色防止効果はない。

- 25 エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩の配合量は、抗菌性ゼオライトの配合量及び製品形態に応じて適宜決定される。通常、無水和物換算で

## 12

皮膚外用剤全量に対して0.01～5質量%程度である。

本発明の皮膚外用剤を、消臭化粧料若しくは制汗化粧料などの用途に用いる場合においては、制汗剤であるアルミニウム化合物を配合することが好ましい。

- 5 本発明の皮膚外用剤には上記した必須構成成分の他に通常皮膚外用剤に用いられる他の成分、例えば、下記に例示する成分の一種又は二種以上を必要に応じて適宜配合し、目的とする剤形に応じて常法により製造することが出来る。

10 [請求の範囲2～6の発明]

本発明に用いる抗菌性ゼオライトは、ゼオライトのイオン交換可能な部分に抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトの粉末が使用される。すなわち、ゼオライトのイオン交換可能なイオンの一部又は全部が抗菌性金属で置換されたゼオライトの粉末である。本発明においては、抗菌性金属イオンと

15 共にアンモニウムイオンで置換されたゼオライトも好ましい。

- ゼオライトは天然ゼオライト及び合成ゼオライトのいずれでもよい。ゼオライトは、一般に三次元骨格構造を有するアルミノシリケートであり、一般式としては、 $XM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$ で表示される。この一般式において、Mはイオン交換可能なイオンを表し、通常は1または2価
- 20 の金属イオンである。nは（金属）イオンの原子価である。X及びYはそれぞれ金属酸化物、シリカ係数、Zは結晶水の数を表示している。

- ゼオライトの具体例としては、例えば、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、T型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノプチロライト、チャバサイト、
- 25 エリオナイト等を挙げることができる。これらのゼオライトのイオン交換容量は、A型ゼオライト7 meq/g、X型ゼオライト6.4 meq/g、

## 13

Y-型ゼオライト  $5\text{ meq/g}$ 、T-型ゼオライト  $3.4\text{ meq/g}$ 、ソーダライト  $11.5\text{ meq/g}$ 、モルデナイト  $2.6\text{ meq/g}$ 、アナルサイム  $5\text{ meq/g}$ 、クリノプチロライト  $2.6\text{ meq/g}$ 、チャバサイト  $5\text{ meq/g}$ 、エリオナイト  $3.8\text{ meq/g}$  である。いずれも抗菌性金属イオンやアンモニウムイオンでイオン交換するに十分な容量を有している。

ゼオライト中のイオン交換可能なイオンは、例えば、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオン等である。また、これらのイオンに置換される抗菌性金属イオンは、例えば、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、又はタリウムのイオンであり、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオン、さらに好ましくは銀イオンである。

抗菌性金属イオンは、抗菌性の観点からは、ゼオライト中に  $0.1 \sim 15$  質量%含有されていることが好ましい。例えば、銀イオン  $0.1 \sim 15\%$  及び銅イオン又は亜鉛イオンを  $0.1 \sim 8$  質量%含有する抗菌性ゼオライトが好ましい。一方、アンモニウムイオンは、ゼオライト中に  $20$  質量%まで含有させることができるが、ゼオライトの変色を有効に防止するという観点から、ゼオライト中の  $0.5 \sim 5$  質量%がより好ましく、 $0.5 \sim 2$  質量%がさらに好ましい。なお、質量%とは  $110^\circ\text{C}$  乾燥基準のゼオライト中の質量百分率である。

本発明において抗菌性ゼオライトは市販品を使用できる。抗菌性ゼオライトの製造方法としては、例えば、下記の如く調製される。すなわち、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は、 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $40 \sim 60^\circ\text{C}$  で  $3 \sim 24$  時間、好ましくは  $10 \sim 24$  時間バッチ式又は連続式（例えば、カラム法）によって行うことができる。なお、上記混合水溶液の  $\text{pH}$

は3～10好ましくは5～7に調整することが適当である。該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。また、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。

例えば、銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀

5 硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等であり、銅イオンは、硝酸銅（II）、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、硫酸銅等であり、亜鉛イオンは硝酸亜鉛（II）、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等であり、水銀イオンは、過塩素酸水銀、硝酸水銀、酢酸水銀であり、錫イオンは、硫酸錫等、鉛イオンは硫酸鉛、硝酸鉛等であり、ビスマスイオン

10 は、塩化ビスマス、ヨウ化ビスマス等であり、カドミウムイオンは、過塩素酸カドミウム、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、酢酸カドミウムであり、クロムイオンは、過塩素酸クロム、硫酸クロム、硫酸アンモニウムクロム、硝酸クロム等であり、タリウムイオンは、過塩素酸タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、酢酸タリウム等を用いることができる。

15 ゼオライト中の抗菌性金属イオンの含有量は、前記混合水溶液中の各イオン（塩）濃度を調整することによって、適宜制御することができる。例えば、抗菌性ゼオライトが銀イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銀イオン濃度を0.002M/l～0.15M/lとすることによって、適宜、銀イオン含有量0.1～5%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。また、抗

20 菌性ゼオライトがさらに銅イオン、亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は0.1M/l～0.85M/l、亜鉛イオン濃度は0.15M/l～1.2M/lとすることによって、適宜、銅イオン含有量0.1～8%、亜鉛イオン含有量0.1～8%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。抗菌性ゼオライトは、上記の混合水溶液以外に、各イオンを単

25 独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、

前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

イオン交換が終了したゼオライトは、十分に洗浄した後乾燥する。乾燥は105℃～115℃又は減圧（1～30 Torr）下において70～90℃で行うことが好ましい。

- 5     なお、錫、ビスマス等適当な水溶性塩類のないイオンや有機イオンのイオン交換は、アルコールやアセトン等の有機溶媒溶液を用いて難溶性の塩基性塩が析出しないように反応させることができる。

- 10    抗菌性ゼオライトの配合量は特に限定されない。防臭化粧料の製品形態によって適宜決定される。通常、防臭化粧料全量に対して0.1～90質量%、好ましくは、1～70質量%、さらに好ましくは5～70質量%が製品形態に応じて配合される。

- 15    本発明に用いるミョウバン及び／又は焼ミョウバンは市販品の粉末が使用される。市販品には、例えば、タイエースS150、タイエースS100、タイエースK150、タイエースK20（大明化学工業株式会社）等が好ましく利用される。

ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの配合量は特に限定されない。皮膚外用剤の製品形態によって適宜決定される。通常、皮膚外用剤全量に対して0.1～90質量%、好ましくは、1～80質量%、さらに好ましくは5～70質量%が製品形態に応じて配合される。

- 20    なお、ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの含有量は、抗菌性ゼオライトの含有量に対して、質量比で0.1以上であることが好ましい。製品形態がエアゾールスプレータイプは、抗菌性ゼオライト0.1～80質量%及びミョウバン及び／又は焼ミョウバン0.1～80質量%が好ましく、さらに好ましくは、それぞれ0.5～70質量%である。スティックタイプの場合は、  
25    抗菌性ゼオライト0.1～70質量%及びミョウバン及び／又は焼ミョウバン0.1～70質量%が好ましく、さらに好ましくはそれぞれ0.5～60



## 16

質量%である。製品形態がパウダータイプの場合は、抗菌性ゼオライト0.1～99.9質量%及びミョウバン及び／又は焼ミョウバン0.1～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは、それぞれ50～95質量%である。製品形態がローションタイプの場合は、抗菌性ゼオライト0.1～30質量%及びミョウバン及び／又は焼ミョウバン0.1～30質量%、さらに好ましくは、それぞれ0.5～20質量%である。

前記抗菌性ゼオライトの平均粒径は10  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.1～5  $\mu\text{m}$ である。また、平均粒径がこの範囲である場合に、その粒度分布において粒径が1  $\mu\text{m}$ を超えるものが20%以下であることが好ましい。

一方、前記ミョウバン又は焼ミョウバンの平均粒径は0.01～50  $\mu\text{m}$ の微粒子粉末であることが好ましい。

本発明の皮膚外用剤には上記した必須構成成分の他に通常皮膚外用剤に用いられる他の成分、例えば、下記に例示する成分の一種又は二種以上を必要に応じて適宜配合し、目的とする剤形に応じて常法により製造することが出来る。好ましい製品としては、防臭用皮膚外用剤である防臭化粧料、制汗化粧料が好ましい。

本発明の皮膚外用剤の製品形態は特に限定されない。例えば、スプレータイプ、ロールオンタイプ、パウダータイプ及びプレストパウダー（成型粉末）タイプ、スティックタイプ等が挙げられる。スプレータイプの場合には、エアゾール缶やディスペンサー等のスプレー容器に、液化ガス等の噴射剤やアルコールとともに常法により充填して製造される。ロールオンタイプの場合には、ロールオン容器にアルコールとともに常法により充填して製造される。パウダータイプとプレストパウダータイプの場合は、粉末成分、油分とともに混合し、パウダータイプの場合はそのまま、プレストパウダータイプの場合は各種成型機により成型して常法により製造される。スティックタイプの場

合は油分（固型油分、液体油分）とともに混合し、常法により容器に充填して成型して製造される。

〔請求の範囲 7～8 の発明〕

- 5 本発明に用いる抗菌性ゼオライトは、ゼオライトのイオン交換可能な部分に抗菌性金属イオンを保持しているゼオライトである。

すなわち、ゼオライトのイオン交換可能なイオンの一部又は全部が抗菌性金属で置換されたゼオライトである。本発明においては、抗菌性金属イオンと共にアンモニウムイオンで置換されたゼオライトも好ましい。

- 10 ゼオライトは天然ゼオライト及び合成ゼオライトのいずれでもよい。ゼオライトは、一般に三次元骨格構造を有するアルミノシリケートであり、一般式としては、 $X M_{2/n} O \cdot A l_2 O_3 \cdot Y S i O_2 \cdot Z H_2 O$ で表示される。この一般式において、Mはイオン交換可能なイオンを表し、通常は1または2価の金属イオンである。nは（金属）イオンの原子価である。X及びYはそれぞれ金属酸化物、シリカ係数、Zは結晶水の数を表示している。

- ゼオライトの具体例としては、例えば、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、T型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノプチロライト、チャバサイト、エリオナイト等を挙げることができる。これらのゼオライトのイオン交換容量は、A型ゼオライト  $7 \text{ meq/g}$ 、X型ゼオライト  $6.4 \text{ meq/g}$ 、Y型ゼオライト  $5 \text{ meq/g}$ 、T型ゼオライト  $3.4 \text{ meq/g}$ 、ソーダライト  $11.5 \text{ meq/g}$ 、モルデナイト  $2.6 \text{ meq/g}$ 、アナルサイム  $5 \text{ meq/g}$ 、クリノプチロライト  $2.6 \text{ meq/g}$ 、チャバサイト  $5 \text{ meq/g}$ 、エリオナイト  $3.8 \text{ meq/g}$  である。いずれも抗菌性金属イオンやアンモニウムイオンでイオン交換するに十分な容量を有している。

ゼオライト中のイオン交換可能なイオンは、例えば、ナトリウムイオン、

カルシウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオン等である。

また、これらのイオンに置換される抗菌性金属イオンは、例えば、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、又はタリウムのイオンであり、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオン、さらに好ましくは銀イオンである。

抗菌性金属イオンは、抗菌性の観点からは、ゼオライト中に0.1～15質量%含有されていることが好ましい。

例えば、銀イオン0.1～15%及び銅イオン又は亜鉛イオンを0.1～8質量%含有する抗菌性ゼオライトが好ましい。一方、アンモニウムイオンは、ゼオライト中に20質量%まで含有させることができるが、ゼオライトの変色を有効に防止するという観点から、ゼオライト中の0.5～5%がより好ましく、0.5～2質量%がさらに好ましい。なお、質量%とは110℃乾燥基準のゼオライト中の質量百分率である。

本発明において、抗菌性ゼオライトは市販品を使用できるが、抗菌性ゼオライトの製造方法としては、例えば下記の如く調製される。

すなわち、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。

接触は、10～70℃、好ましくは40～60℃で3～24時間、好ましくは10～24時間バッチ式又は連続式（例えば、カラム法）によって行うことができる。

なお、上記混合水溶液のpHは3～10好ましくは5～7に調整することが適当である。該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。また、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えば、銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩

## 19

素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等であり、銅イオンは、硝酸銅（I I）、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、硫酸銅等であり、亜鉛イオンは硝酸亜鉛（I I）、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等であり、水銀イオンは、過塩素酸水銀、硝酸水銀、酢酸水銀であり、錫イオンは、硫酸錫等、鉛イオンは硫酸鉛、硝酸鉛等であり、ビスマスイオンは、塩化ビスマス、ヨウ化ビスマス等であり、カドミウムイオンは、過塩素酸カドミウム、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、酢酸カドミウムであり、クロムイオンは、過塩素酸クロム、硫酸クロム、硫酸アンモニウムクロム、硝酸クロム等であり、タリウムイオンは、過塩素酸タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、酢酸タリウム等を用いることができる。

ゼオライト中の抗菌性金属イオンの含有量は、前記混合水溶液中の各イオン（塩）濃度を調整することによって、適宜制御することができる。

例えば、抗菌性ゼオライトが銀イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銀イオン濃度を  $0.002\text{ M/l} \sim 0.15\text{ M/l}$  とすることによって、適宜銀イオン含有量  $0.1 \sim 5\%$  の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

また、抗菌性ゼオライトがさらに銅イオン、亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は  $0.1\text{ M/l} \sim 0.85\text{ M/l}$ 、亜鉛イオン濃度は  $0.15\text{ M/l} \sim 1.2\text{ M/l}$  とすることによって、適宜銅イオン含有量  $0.1 \sim 8\%$ 、亜鉛イオン含有量  $0.1 \sim 8\%$  の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

抗菌性ゼオライトは、上記の混合水溶液以外に、各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

イオン交換が終了したゼオライトは、十分に洗浄した後乾燥する。乾燥は

## 20

105℃～115℃又は減圧（1～30 Torr）下において70～90℃で行うことが好ましい。

- なお、錫、ビスマス等適当な水溶性塩類のないイオンや有機イオンのイオン交換は、アルコールやアセトン等の有機溶媒溶液を用いて難溶性の塩基性
- 5 塩が析出しないように反応させることができる。

抗菌性ゼオライトの皮膚外用剤中の配合量は特に限定されない。配合目的並びに皮膚外用剤の製品形態によって、適宜決定される。

例えば、防腐剤として配合される場合は、通常、皮膚外用剤全量に対して0.05～10質量%程度が配合される。

- 10 また、殺菌剤として配合される場合は、通常、皮膚外用剤全量に対して0.1～90質量%が製品形態に応じて配合される。

- 例えば、ローションやクリームタイプの皮膚外用剤においては、皮膚外用剤全量に対して0.1～20質量%が好ましく、粉末タイプの皮膚外用剤においては、皮膚外用剤全量に対して0.5～80質量%が好ましく、スティックタイプの皮膚外用剤においては、皮膚外用剤全量に対して0.5～60質量%が好ましく、スプレータイプの皮膚外用剤に対しては0.5～50質量%が好ましい。
- 15

本発明に用いるポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルは、皮膚外用剤に配合する界面活性剤として公知成分である。

- 20 通常は香料の可溶化剤としてローションに配合される。

本発明においては、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテル（20～28E.O.）（10～16P.O.）が好ましく、特異的に抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤の汚染着防止剤として作用する。

- なお、香料の可溶化剤として用いられている他の活性剤、例えばポリオキシエチレン（E.O.60）硬化ひまし油には、皮膚外用剤の汚染着防止効果はない。
- 25

## 21

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテル (20~28E.O.) (10~16P.O.) の配合量は、抗菌性ゼオライトの配合量及び製品形態に応じて適宜決定される。通常、皮膚外用剤全量に対して0.01~5質量%程度である。

- 5 本発明の皮膚外用剤を、消臭化粧料若しくは制汗化粧料などの用途に用いる場合においては、制汗剤であるアルミニウム化合物を配合することが好ましい。

- 本発明の皮膚外用剤には上記した必須構成成分の他に通常皮膚外用剤に用いられる他の成分、例えば、下記に例示する成分の一種又は二種以上を必要  
10 に応じて適宜配合し、目的とする剤形に応じて常法により製造することが出来る。

[本発明に配合可能な成分]

- 粉末成分としては、例えば、無機粉末（例えば、タルク、カオリン、雲母、  
15 絹雲母(セリサイト)、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム(焼セッコウ)、リン酸カルシウム、弗素アパタイト、ヒドロ  
20 キシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹼(例えば、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム)、窒化ホウ素等)；有機粉末（例えば、ポリアミド樹脂粉末(ナイロン粉末)、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、セルロース粉末等)；無機白色顔料（例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛等）；無機赤色系顔料（例えば、酸化鉄(ベンガラ)、チタン酸  
25 鉄等）；無機褐色系顔料（例えば、 $\gamma$ -酸化鉄等）；無機黄色系顔料（例え

## 22

- ば、黄酸化鉄、黄土等）；無機黒色系顔料（例えば、黒酸化鉄、低次酸化チタン等）；無機紫色系顔料（例えば、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等）；無機緑色系顔料（例えば、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等）；無機青色系顔料（例えば、群青、紺青等）；パール顔料
- 5 （例えば、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等）；金属粉末顔料（例えば、アルミニウムパウダー、銅パウダー等）；ジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料（例えば、赤色201号、赤色202号、赤色204号、
- 10 赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、及び青色404号などの有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号及び青色1号等）；天然
- 15 色素（例えば、クロロフィル、 $\beta$ -カロチン等）等が挙げられる。

- 液体油脂としては、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サ
- 20 フラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン等が挙げられる。

固体油脂としては、例えば、カカオ脂、ヤシ油、硬化ヤシ油、パーム油、パーム核油、モクロウ核油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

- 25 ロウとしては、例えば、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラ

## 23

ノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ホホバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸

5 酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、セレシン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

炭化水素油としては、例えば、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、プリスタン、パラフィン、スクワレン、ワセリン等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、

10 ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、ウンデシレン酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）等が挙げられる。

高級アルコールとしては、例えば、直鎖アルコール（例えば、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、

15 ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等）；分枝鎖アルコール（例えば、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等）等が挙げられる。

20 エステル油としては、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、

25 12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキサノ酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン



## 24

- 酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸  
ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチル  
ヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロール  
プロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチ  
5 ルヘキサン酸グリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン  
酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エ  
チルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グ  
リセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メ  
チルエステル、オレイン酸オレイル、アセトグリセライド、パルミチン酸2-  
10 ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミ  
ン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、  
エチルラウレート、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキ  
シルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、  
セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、クエン酸トリエチ  
15 ル等が挙げられる。

- シリコーン油としては、例えば、鎖状ポリシロキサン（例えば、ジメチル  
ポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサ  
ン等）；環状ポリシロキサン（例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサ  
ン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキ  
20 サン等）、3次元網目構造を形成しているシリコーン樹脂、シリコーンゴム、  
各種変性ポリシロキサン（アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポ  
リシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等  
）等が挙げられる。

- アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸セッケン（例えば、ラウリ  
25 ン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）；高級アルキル硫酸エステル  
塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等）；アルキ

## 25

- ルエーテル硫酸エステル塩（例えば、POE-ラウリル硫酸トリエタノールアミン、POE-ラウリル硫酸ナトリウム等）；N-アシルサルコシン酸（例えば、ラウロイルサルコシンナトリウム等）；高級脂肪酸アミドスルホン酸塩（例えば、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ラウリルメチルタウリンナトリウム等）；リン酸エステル塩（POE-オレイルエーテルリン酸ナトリウム、POE-ステアリルエーテルリン酸等）；スルホコハク酸塩（例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウム等）；アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸等）；高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩（例えば、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等）；N-アシルグルタミン酸塩（例えば、N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等）；硫酸化油（例えば、ロート油等）；POE-アルキルエーテルカルボン酸；POE-アルキルアリルエーテルカルボン酸塩； $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩；高級脂肪酸エステルスルホン酸塩；二級アルコール硫酸エステル塩；高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩；ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム；N-パルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン；カゼインナトリウム等が挙げられる。

カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩（例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等）；アルキルピリジニウム塩（例えば、塩化セチルピリジニウム等）；塩化ジステアリルジメチルアンモニウムジアルキルジメチルアンモニウム塩；塩化ポリ(N,N'-ジメチル-3,5-メチレンピペリジニウム)；

アルキル四級アンモニウム塩；アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩；アルキルイソキノリニウム塩；ジアルキルモリホニウム塩；POE-アルキルアミン；アルキルアミン塩；ポリアミン脂肪酸誘導体；アミルアルコール脂肪酸誘導体；塩化ベンザルコニウム；塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。

- 5      両性界面活性剤としては、例えば、イミダゾリン系両性界面活性剤（例えば、2-ウンデシル-N,N,N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリンナトリウム、2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等）；ベタイン系界面活性剤（例えば、2-ヘプタデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等）等が挙げられる。

- 15      親油性非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ペンタ-2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン等）；グリセリンポリグリセリン脂肪酸類（例えば、モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸等）  
20      ；プロピレングリコール脂肪酸エステル類（例えば、モノステアリン酸プロピレングリコール等）；硬化ヒマシ油誘導体；グリセリンアルキルエーテル等が挙げられる。

- 25      親水性非イオン界面活性剤としては、例えば、POE-ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、POE-ソルビタンモノオレエート、POE-ソルビタンモノステアレート、POE-ソルビタンモノオレート、POE-ソルビタンテトラオレエート

## 27

- 等) ; POEソルビット脂肪酸エステル類 (例えば、POE-ソルビットモノラウレート、POE-ソルビットモノオレエート、POE-ソルビットペンタオレエート、POE-ソルビットモノステアレート等) ; POE-グリセリン脂肪酸エステル類 (例えば、POE-グリセリンモノステアレート、POE-グリセリンモノイソステアレート、POE-グリセリントリイソステアレート等のPOE-モノオレエート等) ; POE-脂肪酸エステル類 (例えば、POE-ジステアレート、POE-モノジオレエート、ジステアリン酸エチレングリコール等) ; POE-アルキルエーテル類 (例えば、POE-ラウリルエーテル、POE-オレイルエーテル、POE-ステアリルエーテル、POE-ベヘニルエーテル、POE-2-オクチルドデシルエーテル、POE-コレスタノールエーテル等) ; プルロニック型類 (例えば、プルロニック等) ; POE・POP-アルキルエーテル類 (例えば、POE・POP-セチルエーテル、POE・POP-2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POP-モノブチルエーテル、POE・POP-水添ラノリン、POE・POP-グリセリンエーテル等) ; テトラPOE・テトラPOP-エチレンジアミン縮合物類 (例えば、テトロニック等) ; POE-ヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体 (例えば、POE-ヒマシ油、POE-硬化ヒマシ油、POE-硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE-硬化ヒマシ油トリイソステアレート、POE-硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、POE-硬化ヒマシ油マレイン酸等) ; POE-ミツロウ・ラノリン誘導体 (例えば、POE-ソルビットミツロウ等) ; アルカノールアミド (例えば、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等) ; POE-プロピレングリコール脂肪酸エステル ; POE-アルキルアミン ; POE-脂肪酸アミド ; ショ糖脂肪酸エステル ; アルキルエトキシジメチルアミンオキシド ; トリオレイルリン酸等が挙げられる。

- 保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロ

## 28

ニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、dl-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン(E0)PO付加物、イザヨイバラ抽出物、セイヨウノコギリソウ抽出物、メリロート抽出物等が挙げられる。

- 5 天然の水溶性高分子としては、例えば、植物系高分子 {例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクタン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード(マルメロ)、アルゲコロイド(カッソウエキス)、デンプン(コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ)、グリチルリチン酸} ; 微生物系高分子 (例えば、キサンタンガム、
- 10 デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等) ; その他 (例えば、魚由来コラーゲン、魚由来ゼラチン、コムギタンパク、シルクタンパク等) 等が挙げられる。

- 半合成の水溶性高分子としては、例えば、デンプン系高分子 (例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等) ; セルロ
- 15 ース系高分子 (メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末等) ; アルギン酸系高分子 (例えば、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレン
- 20 グリコールエステル等) 等が挙げられる。

- 合成の水溶性高分子としては、例えば、ビニル系高分子 (例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー等) ; ポリオキシエチレン系高分子 (例えば、ポリエチレングリコール20,000、40,000、60,000のポリオキシエチレンポリオキシ
- 25 プロピレン共重合体等) ; アクリル系高分子 (例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等) ; ポリエチレン

イミン；カチオンポリマー等が挙げられる。

- 増粘剤としては、例えば、アラビアガム、カラギーナン、カラヤガム、トラガcantガム、キャロブガム、クインスード（マルメロ）、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン酸ナトリウム、アラギン酸ナトリウム、
- 5   メチルセルロース、エチルセルロース、CMC、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、PVA、PVM、PVP、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ローカストビーンガム、グアーガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、キサンタンガム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト、ヘクト
- 10   ライト、ケイ酸AlMg（ビーガム）、ラポナイト、無水ケイ酸等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては下記化合物が挙げられる。

(1)安息香酸系紫外線吸収剤

- 例えば、パラアミノ安息香酸（以下、PABAと略す）、PABAモノグリセリンエステル、N,N-ジプロポキシPABAエチルエステル、N,N-ジエトキシPABAエチル
- 15   エステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAブチルエステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステルなど。

(2)アントラニル酸系紫外線吸収剤

例えば、ホモメンチル-N-アセチルアントラニレートなど。

(3)サリチル酸系紫外線吸収剤

- 例えば、アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシ
- 20   レート、p-イソプロパノールフェニルサリシレートなど。

(4)ケイ皮酸系紫外線吸収剤

- 例えば、オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、
- 25   メチル-2,5-ジイソプロピルシンナメート、エチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシ

## 30

シンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、オクチル-p-メトキシシンナメート(2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート)、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメートなど。

## (5) トリアジン系紫外線吸収剤

例えば、ビスレゾルシニルトリアジン。

さらに具体的には、ビス{[4-(2-エチルヘキシロキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス{4-(2-エチルヘキシロキシカルボニル)アニリノ}1,3,5-トリアジンなど。

## (6) その他の紫外線吸収剤

例えば、3-(4'-メチルベンジリデン)-d,1-カンファー、3-ベンジリデン-d,1-カンファー、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2,2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-*t*-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3,3-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペ  
ンタン-2-オンなど。ジモルホリノピリダジノンなどのピリダジン誘導体。

金属イオン封鎖剤としては、例えば、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフオスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフオスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、エデト酸等が挙げられる。

低級アルコールとしては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロ

## 31

パノール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等が挙げられる。

- 多価アルコールとしては、例えば、2価のアルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、  
5   ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等）；3価のアルコール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等）；4価アルコール（例えば、1,2,6-ヘキサントリオール等のペンタエリスリトール等）；5価アルコール（例えば、キシリトール等）；6価アルコール（例えば、ソルビトール、マンニトール等）；多価アルコール重合体（例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等）；2価のアルコールアルキルエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、  
10   エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメ  
15   チルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等）；2価アルコールアルキルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレング  
20   リコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエ



## 32

- チルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ  
コールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プ  
ロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチル  
エーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコー  
5 ルブチルエーテル等) ; 2価アルコールエーテルエステル (例えば、エチレ  
ングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチ  
ルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、  
エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコール  
ジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、ジエチレングリコール  
10 モノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル  
アセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ  
レングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ  
プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテル  
アセテート等) ; グリセリンモノアルキルエーテル (例えば、キミルアルコ  
15 ール、セラキルアルコール、バチルアルコール等) ; 糖アルコール (例えば、  
ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、  
エリトリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、  
キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等) ; グリソリッド ; テトラ  
20 ハイドロフルフリルアルコール ; POE-テトラヒドロフルフリルアルコール  
; POP-ブチルエーテル ; POP・POE-ブチルエーテル ; トリポリオキシプロピレ  
ングリセリンエーテル ; POP-グリセリンエーテル ; POP-グリセリンエーテル  
リン酸 ; POP・POE-ペンタンエリスリトールエーテル、ポリグリセリン等が挙  
げられる。

- 単糖としては、例えば、三炭糖 (例えば、D-グリセリルアルデヒド、ジヒ  
25 ドロキシアセトン等) ; 四炭糖 (例えば、D-エリトロース、D-エリトルロー  
ス、D-トレオース、エリスリトール等) ; 五炭糖 (例えば、L-アラビノース、

## 33

- D-キシロース、L-リキソース、D-アラビノース、D-リボース、D-リブロース、D-キシルロース、L-キシルロース等）；六炭糖（例えば、D-グルコース、D-タロース、D-ブシコース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ガラクトース、L-マンノース、D-タガトース等）；七炭糖（例えば、アルドヘプトース、ヘプロース等）；八炭糖（例えば、オクツロース等）；デオキシ糖（例えば、2-デオキシ-D-リボース、6-デオキシ-L-ガラクトース、6-デオキシ-L-マンノース等）；アミノ糖（例えば、D-グルコサミン、D-ガラクトサミン、シアル酸、アミノウロン酸、ムラミン酸等）；ウロン酸（例えば、D-グルクロン酸、D-マンヌロン酸、L-グルロン酸、D-ガラクトン酸、L-イズロン酸等）
- 5 等が挙げられる。
- オリゴ糖としては、例えば、ショ糖、ウンベリフェロース、ラクトース、プランテオース、イソリクノース類、 $\alpha$ ， $\alpha$ -トレハロース、ラフィノース、リクノース類、ウンビリシン、スタキオースベルバスコース類等が挙げられる。
- 15 多糖としては、例えば、セルロース、クインスシード、コンドロイチン硫酸、デンプン、ガラクタン、デルマタン硫酸、グリコーゲン、アラビアガム、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、キサントガム、ムコイチン硫酸、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビンガム、サクシノグルカン、カロニン酸等が挙げられる。
- 20 アミノ酸としては、例えば、中性アミノ酸（例えば、スレオニン、システイン等）；塩基性アミノ酸（例えば、ヒドロキシリジン等）等が挙げられる。また、アミノ酸誘導体として、例えば、アシルサルコシンナトリウム（ラウロイルサルコシンナトリウム）、アシルグルタミン酸塩、アシル $\beta$ -アラニンナトリウム、グルタチオン、ピロリドンカルボン酸等が挙げられる。
- 25 有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリイソプロパノールアミン、2-

## 34

アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等が挙げられる。

高分子エマルジョンとしては、例えば、アクリル樹脂エマルジョン、ポリ  
アクリル酸エチルエマルジョン、アクリルレジン液、ポリアクリルアルキル  
5 エステルエマルジョン、ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン、天然ゴムラテッ  
クス等が挙げられる。

pH調製剤としては、例えば、乳酸-乳酸ナトリウム、クエン酸-クエン酸  
ナトリウム、コハク酸-コハク酸ナトリウム等の緩衝剤等が挙げられる。

ビタミンとしては、例えば、ビタミンA、B1、B2、B6、C、Eおよび  
10 その誘導体、パントテン酸およびその誘導体、ビオチン等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、トコフェロール類、ジブチルヒドロキシト  
ルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸エステル類等が挙げられる。

酸化防止助剤としては、例えば、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、マ  
レイン酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、ケファリン、ヘキサメタフォス  
15 フェイト、フィチン酸、エチレンジアミン四酢酸等が挙げられる。

その他の配合可能成分としては、例えば、防腐剤（メチルパラベン、エチ  
ルパラベン、ブチルパラベン、フェノキシエタノール等）；消炎剤（例えば、  
グリチルリチン酸誘導体、グリチルレチン酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒ  
ノキチオール、酸化亜鉛、アラントイン等）；美白剤（例えば、ユキノシタ  
20 抽出物、アルブチン、トラネキサム酸、L-アスコルビン酸、L-アスコル  
ビン酸リン酸エステルマグネシウム塩、L-アスコルビン酸グルコシド、4  
-メトキシサリチル酸カリウム等）；各種抽出物（例えば、オウバク、オウ  
レン、シコン、シャクヤク、センブリ、バーチ、セージ、ビワ、ニンジン、  
アロエ、ゼニアオイ、アイリス、ブドウ、ヨクイニン、ヘチマ、ユリ、サフ  
25 ラン、センキュウ、ショウキュウ、オトギリソウ、オノニス、ニンニク、ト  
ウガラシ、チンピ、トウキ、海藻等）、賦活剤（例えば、ローヤルゼリー、

## 35

感光素、コレステロール誘導体等) ; 血行促進剤 (例えば、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸  $\beta$ -ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、タンニン酸、 $\alpha$ -ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクラ

5    ンデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、 $\gamma$ -オリザノール等) ; 抗脂漏剤 (例えば、硫黄、チアントール等) ; 抗炎症剤 (例えば、チオタウリン、ヒポタウリン等) ; 殺菌剤 (例えば、安息香酸及びその塩類、イソプロピルメチルフェノール、ウンデシレン酸及びその塩類、ウンデシレン酸モノエタノールアミド、塩化セチルト

10   リメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンザトニウム、塩化アルキルジアミノエチルグリシン、塩化クロルヘキシジン、オルトフェニルフェノール、グルコン酸クロルヘキシジン、クレゾール、クロラミンT、クロルキシレノール、クロルクレゾール、クロルフ

15   ェネシン、クロロブタノール、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、サリチル酸及びその塩類、1, 3-ジメチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、臭化アルキルイソキノリニウム、臭化ドミフェン、ソルビン酸及びその塩類、チモール、チラム、デヒドロ酢酸及びその塩類、トリクロサン、トリクロロカルバニリド、パラオキシ安息香酸エステル、パラクロルフェノール、ハロカルバン、ピロガロール、フェノール、ヘキサク

20   ロロフェン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、NN'-メチレンビス (N'- (3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジオキソ-4-イミダゾリジニル)ウレア、ラウロイルサルコシンナトリウム、レゾルシン等) 等が挙げられる。

## 25    実施例

次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれによ

って限定されるものではない。配合量は特に断りのない限り質量％である。

[請求の範囲 1 の発明]

- 「表 1-1」及び「表 1-2」に示す処方で、粉末ローションタイプの制汗ローションを調製し、変色の度合いを目視により評価した。比較例として、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウムを配合しない処方、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウムの代わりにキレート剤の  $\text{EDTA}-3\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を配合した処方について検討した。変色の度合いは、皮膚外用剤として許容範囲にある場合を○、そうでない場合を×として評価した。

表 1-1

	実施例			比較例						
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール (95度合成)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
アルミニウムヒドロキシクロライド50%水溶液 (制汗剤)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
POE (10) POP (20) デシルテトラデシルエーテル (分散剤)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
抗菌性ゼオライトA (防腐剤)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.1	0.05	0.01							
$\text{EDTA}-3\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$					0.3	0.2	0.1	0.08	0.05	0.03
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶液の色	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
沈殿の色	薄朱	薄朱	薄朱	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫
変色の度合い (目視評価)	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

抗菌性ゼオライトA：銀イオン、亜鉛イオン担持ゼオライト（平均粒径約 1.5  $\mu\text{m}$ ）

表 1 - 2

	実施例			比較例						
	1-4	1-5	1-6	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール (95度合成)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
アルミニウムヒドロキシクロライド50%水溶液 (制汗剤)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
POE (10) POP (20) デシルテトラデシルエーテル (分散剤)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
抗菌性ゼオライトB (防腐剤)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.1	0.05	0.01							
EDTA-3Na · 2H <sub>2</sub> O					0.3	0.2	0.1	0.08	0.05	0.03
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶液の色	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
沈殿の色	薄朱	薄朱	薄朱	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫	灰・紫
変色の度合い (目視評価)	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

抗菌性ゼオライトB：銀イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（シナネンゼオミック株式会社製 ゼオミックAJ10N、平均粒径約1.5 μm）

5

上記の結果から、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウムを配合していない比較例及びエチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウムの代わりにキレート剤のEDTA-3Na · 2H<sub>2</sub>Oを配合した比較例においては、沈殿している白色粉末の抗菌性銀ゼオライトが灰・紫色に

10 変色し、変色度合いが大きいことが分かる。

これに対して、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウムを配合した実施例においては、沈殿している抗菌性銀ゼオライトはわずかに朱色に変色が認識される程度であり変色度合いが極めて小さく、皮膚外用剤としての許容範囲内であり、優れた変色防止効果を発揮していることが分かる。

15 以下に本発明のその他の実施例を挙げる。

「実施例 1 - 7」 プレストパウダー		
	アルミニウムハイドロキシクロライド	5 質量%
	酸化亜鉛 (亜鉛華)	5
5	タルク	76.99
	流動パラフィン	3
	抗菌性ゼオライト B	10
	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.01
10 「実施例 1 - 8」 ルースパウダー		
	アルミニウムハイドロキシクロライド	5 質量%
	酸化亜鉛 (亜鉛華)	5
	タルク	79.99
	抗菌性ゼオライト B	10
15	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.01
「実施例 1 - 9」 化粧水型スプレー		
(原液処方)		
	精製水	10 質量%
20	アルミニウムハイドロキシクロライド	10
	無水エチルアルコール	73.9
	ミリスチン酸イソプロピル	2
	1, 3 ブチレングリコール	3
	抗菌性ゼオライト B	1
25	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.1
(充填処方)		

## 39

原液 50

LPG 50

「実施例1-10」 パウダースプレー

5	アルミニウムヒドロキシクロライド	20質量%
	無水ケイ酸	15
	タルク	20.21
	酸化亜鉛（亜鉛華）	5
	ミリスチン酸イソプロピル	21.79
10	ジメチルポリシロキサン	10
	ソルビタン脂肪酸エステル	3
	抗菌性ゼオライトB	5
	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム （充填処方）	0.1
15	原液	10
	LPG	90

「実施例1-11」 パウダースプレー

	アルミニウムヒドロキシクロライド	20質量%
20	無水ケイ酸	15
	タルク	20.21
	酸化亜鉛（亜鉛華）	5
	ミリスチン酸イソプロピル	21.79
	ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン	
25	ランダム重合体メチルエーテル	10
	ソルビタン脂肪酸エステル	3



## 40

	抗菌性ゼオライトB	5
	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.1
	(充填処方)	
	原液	10
5	LPG	90
	「実施例1-12」 スティック	
	アルミニウムヒドロキシクロライド	20質量%
	タルク	7.9
10	酸化亜鉛(亜鉛華)	5
	固形パラフィンワックス	2
	ステアリルアルコール	8
	流動パラフィン	15
	環状ジメチルポリシロキサン	36
15	ソルビタン脂肪酸エステル	1
	抗菌性ゼオライトB	5
	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.1
	「実施例1-13」 クリーム	
20	精製水	45質量%
	スクワラン	20
	環状ジメチルポリシロキサン	15
	ジイソステアリン酸グリセリン	3
	コハク酸ジエトキシエチル	5
25	有機変性モンモリロナイト	1.5
	1,3ブチレングリコール	5.49

## 4 1

抗菌性ゼオライト A	5
エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0. 0 1

## 「実施例 1 - 1 4」 乳液

5	精製水	2 0 質量%
	アルミニウムヒドロキシクロライド	2 0
	パラメトキシケイ皮酸オクチル	5
	オキシベンゾン	3
	4 - t e r t ブチル - 4 ' - メトキシベンゾイルメタン	1
10	疎水化処理酸化亜鉛	5
	ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン	
	ランダム重合体メチルエーテル	1 0
	シリコーンオイル	1 5
	シリコーンレジン	1
15	ジイソステアリン酸グリセリン	1
	有機変性モンモリロナイト	0. 5
	1, 3 ブチレングリコール	5. 4 9
	抗菌性ゼオライト B	1 3
	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0. 0 1

## 20

## 「実施例 1 - 1 5」 軟膏

	精製水	5 3. 7 4 質量%
	アルミニウムヒドロキシクロライド	2 0
	グリセリン	1 0
25	1, 3 ブチレングリコール	3
	苛性カリ	0. 2 5

## 42

	ステアリン酸	2
	ステアリン酸モノグリセリド	2
	セタノール	1
	流動パラフィン	5
5	ワセリン	2
	抗菌性ゼオライトB	1
	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.01

## 「実施例1-16」 ジェル

10	精製水	63.27質量%
	アルミニウムヒドロキシクロライド	20
	ジプロピレングリコール	5
	PEG1500	5.5
	カルボキシビニルポリマー	0.4
15	メチルセルロース	0.2
	POE(15)オレイルアルコールエーテル	0.5
	水酸化カリウム	0.1
	EDTA	0.02
	抗菌性ゼオライトB	5
20	エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.01

## 「実施例1-17」 ウェットシート

	精製水	62.81質量%
	無水エチルアルコール	35
25	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.1
	クエン酸(食品)	0.02

## 43

クエン酸ナトリウム	0.06
抗菌性ゼオライトB	2
エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.01

## 5 [請求の範囲2～6の発明]

「実施例2-1～2-3、比較例2-1～2-4」

[デオドラントパウダースプレー]

- 表2-1に示す実施例2-1～2-3及び比較例2-1～2-4の組成で  
 デオドラントパウダースプレーを下記製法で製造し、製剤の安定性（耐変色  
 10 性）、使用性、防臭効果について、以下の方法にて評価した。評価結果をあ  
 わせて表2-1に示す。

## 製法

- 粉末成分をヘンシェルミキサーにて良く混合して粉末部を調製する。また  
 油性成分及び界面活性剤などをブレンダーにて混合溶解し、油相部とする。  
 15 容器内容積80mLのアルミ製エアゾール缶に粉末部を5.3gと油相部2.  
 9g充填し、クリンチした後、噴射剤（LPG0.18MPa／20℃）を充填してパ  
 ウダースプレーを得る。

## (1) 使用性

- 6ヶ月間、室温に静置しておいたデオドラントスプレーを用いて以下の試  
 20 験を行った。40名の被験者が実施例および比較例を左右どちらかの腋窩に  
 10cmの距離から3秒間噴射し、塗布された試料を手で伸ばしその使用感  
 触を各自で官能評価した。なお、ざらつきは粉末同士の凝集によるものと考え  
 られる。

## &lt;評価規準&gt;

- 25 官能評価の結果、「ざらつきのない使用感触である」と判断した人数を、  
 被験者数で示した。

A : 32名以上

B : 20名以上31名以下

C : 19名以下

(2) 防臭効果 (腋臭)

- 5 汗をかきやすい夏期に、腋臭を自覚する40名の男性パネルを用いて、判定者が官能評価を行う方法である。試験試料の割り付けは、左右別無作為割り付けとし、パネルおよび判定者以外の一名がサンプル割り付けとそのキーコード保存を行う二重盲験法により行なった。パネルの腋窩を腋臭がしなくなるまで70%エタノールで拭き、試料を10cmの距離から3秒間使用した。各々のパネルの入浴、シャワー使用、腋下の洗浄を禁止し、24時間後に、判定者がパネルの左右の腋窩の臭気の程度を以下の規準で評価を行った。

評価は以下の規準による6点法で判定し、40名の男性パネルの平均値を用いて判定結果を示した。数値が高い程臭いの強いことを示す。

評価

- 15 0点 : 臭わない  
1点 : 非常に弱い臭い  
2点 : 弱い匂い  
3点 : 中程度の臭い  
4点 : やや強い臭い  
20 5点 : 強い臭い

判定結果

- A : 0点以上2点未満  
B : 2点以上3点未満  
C : 3点以上

- 25 (3) 耐変色性

エアゾール容器に充填したデオドラントパウダースプレーを約10cmの

## 45

距離から白紙上に3秒間噴射し、これを試料として屋外にて3時間日光照射して、日光照射していないものに比べ、各試料の色の変化が起きているかどうかを専門研究員の目視により評価した。なお、評価規準は以下の規準で評価した。色の変化は少ないほど、製品として好ましく、製剤安定性があると言える。

## &lt;評価基準&gt;

A：まったく色の変化が感じられない

B：わずかに色の変化が感じられる

C：明らかに色の変化が感じられる

10

表2-1

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4
a	10.0	3	6	10.0	10.0	—	—
b	4.0	4	3	—	—	4	4
c	—	—	—	28.0	—	28.0	—
d	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
e	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
f	25.0	32.0	30.0	1.0	29.0	7.0	35.0
g	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
h	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
i	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
j	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
k	9.08	9.08	9.08	9.08	9.08	9.08	9.08
l	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
m	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
n	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
o	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
使用性	35 A	37 A	39 A	4 C	20 B	19 C	29 B
防臭効果	A	A	A	A	B	C	C
色安定性	A	A	A	C	B	A	A

粉末成分

## 46

a : 銀・亜鉛・アンモニウム担持ゼオライト

(シナネンゼオミック株式会社製ゼオミック A J 1 0 N、平均粒径約 1 . 5  $\mu$  m であって粒径 1 5  $\mu$  m を超えるものは 0 . 5 % 以下)

b : ミヨウパン (平均粒径 1  $\mu$  m)

5 c : クロルヒドロキシアルミニウム

d : 酸化亜鉛

e : 球状アルギン酸カルシウム

f : デンプン

g : カルシウムステアレート

10 h : メタケイ酸アルミン酸マグネシウム

i : 球状ポリエチレン粉末 (平均粒径 1 2  $\mu$  m)

油性成分及び界面活性剤

j : オクタン酸セチル

k : ジメチルポリシロキサン (6 m P a · s , 2 5 °C)

15 l : メチルフェニルポリシロキサン (1 3 m P a · s , 2 5 °C)

m : セスキイソステアリン酸ソルビタン

n : PPG-13デシルテトラデセス-24

o : 天然型ビタミン E

上記実施例及び比較例から、本発明のデオドラントパウダースプレーは比較例に比べて、使用性、防臭性及び耐変色性に優れていることがわかる。

また、実施例のデオドラントパウダースプレーは粉末が凝集せず、分散性にも優れていた。

以下に、本発明の皮膚外用剤のその他の実施例を挙げる。

25 「実施例 2 - 4」

[プレストパウダー型防臭化粧料]

## 47

## (粉末部)

銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約  $3\ \mu\text{m}$  であって、

粒子径  $15\ \mu\text{m}$  を超えるものが  $0.5\%$  以下) 4.0 質量%

ミョウバン（平均粒径  $0.05\ \mu\text{m}$ ） 1.5

5 アルミニウムヒドロキシクロリド 0.5

酸化亜鉛 3.0

タルク 87.0

## (油分)

メチルフェニルポリシロキサン ( $13\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) 3.0

10 流動パラフィン 1.0

## (添加剤)

香料 適量

(製法) 粉末部をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して油分および添加剤を添加した後、5HP パルペライザー（細川ミクロン社製）で粉

15 砕し、これを中皿にプレス成型し、プレストパウダー型防臭化粧料を得る。

得られるプレストパウダー型防臭化粧料は使用中のケーキングが無く、使用性（ざらつきのなさ）が良好で、防臭効果、耐変色性も充分なものである。

## 「実施例 2-5」

20 [デオドラントパウダー]

焼ミョウバン（平均粒径  $4\ \mu\text{m}$ ） 13.0 質量%

銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約  $2\ \mu\text{m}$  であって、  
粒子径  $15\ \mu\text{m}$  を超えるものが  $1\%$  以下) 7.0

球状ナイロン粉末 5.0

25 ジメチルポリシロキサン（分子量 45 万） 1.0

合成イソパラフィン 1.0



## 48

香料	適 量
----	-----

タルク	73.0
-----	------

(製法) 上記成分をヘンシェルミキサーで順次混合し、デオドラントパウダーを得る。得られるデオドラントパウダーは、使用性（ざらつきのなさ）、

5 防臭効果、耐変色性に優れたものである。

「実施例 2-6」

[パウダースプレー]

(粉末部)

10	ミョウバン (平均粒径 5 $\mu$ m)	4.0 質量%
----	------------------------	---------

	アルミニウムヒドロキシクロリド	2.0
--	-----------------	-----

銀イオン、銅イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 1.5  $\mu$ m であって、粒子径 15  $\mu$ m を超えるものが 0.5% 以下)

1.0

15	タルク	0.5
----	-----	-----

(油分)

	デカメチルシクロペンタシロキサン	1.5
--	------------------	-----

	香料	0.2
--	----	-----

(噴射剤)

20	イソペンタン	10.0
----	--------	------

	液化石油ガス	80.8
--	--------	------

(製法) 粉末部をニーダーにて混合し、油分をブレンダーで混合し、各々を順次スプレー缶に充填し、さらに噴射剤を缶に噴射し、パウダースプレーを得る。

25 得られるパウダースプレーはプロペラント中での分散性が良好で、噴射時のノズルのつまりがなく、防臭効果、耐変色性に優れている。

## 「実施例 2-7」

[パウダースプレー]

(粉末部)

5	ミョウバン (平均粒径 $20 \mu\text{m}$ )	3.0 質量%
	銀イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 $5 \mu\text{m}$ であって、粒子径 $15 \mu\text{m}$ を超えるものが 1% 以下)	2.0
	酸化亜鉛	0.2
	シリカ	1.5

## 10 (油分)

	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5
	ジメチルポリシロキサン ( $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , $25^\circ\text{C}$ )	0.1
	ミリスチン酸イソプロピル	0.5

(添加剤)

15	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	0.1
	香料	0.1

(噴射剤)

	液化石油ガス	92.0
--	--------	------

- (製法) 粉末部をニーダーにて混合し、油分をブレンダーで混合し添加剤を加え、各々を順次スプレー缶に充填し、さらに噴射剤を缶に充填してパウダースプレーを得る。

得られるパウダースプレーはプロペラント中での分散性が良好で、噴射時のノズルのつまりがなく、防臭効果、耐変色性に優れている。

## 25 「実施例 2-8」

[コンパクト状デオドラントパウダー]

## 50

(粉末部)

焼ミョウバン (平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$ ) 10.0 質量%

銅イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約  $1.5 \mu\text{m}$  であって、粒子径  $15 \mu\text{m}$  を超えるものが 0.1% 以下)

5

10.0

タルク

60.0

(油分)

メチルフェニルポリシロキサン ( $13 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) 10.0

流動パラフィン

10.0

10

(製法) 粉末部をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に油分を添加した後、5HP パルペライザー (細川ミクロン社製) で粉碎し、これを中皿にプレスト成型し、コンパクト状デオドラントパウダーを得る。

得られるコンパクト状デオドラントパウダーは使用性 (ざらつきのなさ) と防臭効果、耐変色性が充分なものである。

15

「実施例 2-9」

[防臭スプレー]

(粉末部)

ミョウバン (平均粒径  $10 \mu\text{m}$ ) 1.0 質量%

20

亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約  $5 \mu\text{m}$  であって、粒子径  $15 \mu\text{m}$  を超えるものが 5% 以下)

3.0

酸化亜鉛

2.0

(油分)

デカメチルシクロペンタシロキサン

5.0

25

(添加剤)

イソプロピルミリスレート

0.5

## 51

テトラ－２－エチルヘキサン酸ジグリセロールソルビタン 0.5

(噴射剤)

n－ブタン 75.0

i－ブタン 13.0

- 5 (製法) 粉末部をニーダーにて混合し、油分及び添加剤をブレンダーで混合した後、スプレー缶に順次充填し、さらに噴射剤を充填して、防臭スプレーを得る。

得られる防臭スプレーは、プロペラント中での粉末の分散性に優れ、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

10

「実施例２－１０」

[ベビーパウダー]

(粉末部)

焼ミョウバン（平均粒径  $50\mu\text{m}$ ） 15.0質量%

15 タルク 65.3

炭酸カルシウム 17.0

銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約  $8\mu\text{m}$  であって、粒子径  $15\mu\text{m}$  を超えるものが１％以下） 2.0

(油分)

20 メチルフェニルポリシロキサン（ $13\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ） 0.4

ジメチルポリシロキサン・ポリエチレングリコール共重合体 0.1

(添加剤)

防腐剤 0.2

(製法) 上記成分をブレンダーでよく攪拌混合しベビーパウダーを得る。

- 25 得られるベビーパウダーは、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである

## 「実施例 2-11」

## 〔デオドラントスチック〕

	メチルトリメチコン	60.0 質量%
5	スクワラン	10.0
	炭化水素ワックス	10.0
	ミョウバン（平均粒径 0.05 $\mu\text{m}$ ）	5.0
	亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約 10 $\mu\text{m}$ であって、粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 20%以下）	15.0
10	（製法）上記成分を混合したものを容器に充填し、デオドラントスチックを得る。	

得られるデオドラントスチックは、腋下に塗布したところ使用性（ざらつきのなさ）と、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

## 15 「実施例 2-12」

## 〔ロールオン防臭剤〕

	ドデカメチルシクロヘキサシロキサン	67.0 質量%
	エタノール	20.0
	ソルビット	4.0
20	焼ミョウバン（平均粒径 1 $\mu\text{m}$ ）	1.0
	塩化アルミニウム	1.0
	酸化マグネシウム	2.0
	銀イオン、銅イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約 2 $\mu\text{m}$ であって、粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 3%以下）	5.0
25	（製法）上記成分を混合し、ロールオン容器に入れ、ロールオン防臭化粧料を得る。	

## 53

得られるロールオン防臭化粧料は、粉末の凝集がなく、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

## 「実施例 2-13」

## 5 [パウダースプレー]

(粉末部)

ミョウバン (平均粒径  $0.01 \mu\text{m}$ ) 2.0 質量%

アルミニウムヒドロキシクロライド 0.5

亜鉛イオン、銅イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 1.

10  $5 \mu\text{m}$  であって、粒子径  $15 \mu\text{m}$  を超えるものが 0.5% 以下)

1.0

タルク 0.5

(油分)

デカメチルシクロペンタシロキサン 1.5

15 香料 0.2

(噴射剤)

イソペンタン 10.0

液化石油ガス 83.3

(製法) 粉末部をニーダーにて混合、油分をブレンダーで混合し、各々を順  
20 次スプレー缶中に充填し、さらに噴射剤を充填し、パウダースプレーを得る。

得られるパウダースプレーはプロベラント中での分散性が良好で噴射時のノズルのつまりもなく、肌上での伸びも良く、制汗、防臭効果、耐変色性に優れている。

## 25 「実施例 2-14」

[パウダースプレー]

## 54

(粉末部)

焼ミョウバン (平均粒径  $5 \mu\text{m}$ ) 0.5 質量%銀イオン、銅イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約  $1.0 \mu\text{m}$  であって、粒子径  $15 \mu\text{m}$  を超えるものが 0.05% 以下)

5 1.5

酸化亜鉛 0.2

シリカ 1.5

(油分)

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.5

10 ジメチルポリシロキサン ( $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) 0.1

ミリスチン酸イソプロピル 0.5

(添加剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート 0.1

香料 0.1

15 (噴射剤)

液化石油ガス 95.0

(製法) 粉末部をニーダーにて混合、油分をブレンダーで混合し、各々を順次スプレー缶中に充填し、さらに噴射剤を充填し、パウダースプレーを得る。

得られるパウダースプレーは長期間の保存にも、粉末分が凝集せず使用感

20 触良好で、防臭効果、耐変色性も十分に発揮される。

「実施例 2-15」

[コンパクト状デオドラントパウダー]

(粉末部)

25 ミョウバン (平均粒径  $15 \mu\text{m}$ ) 30.0 質量%

## 55

銀イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約1.

5  $\mu\text{m}$ であって、粒子径15  $\mu\text{m}$ を超えるものが1%以下) 20.0

タルク 30.0

(油分)

5 メチルフェニルポリシロキサン (13 mPa · s, 25°C) 10.0

流動パラフィン 10.0

(製法) 粉末部をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して油分を添加した後、5 HP パルペライザー (細川ミクロン) で粉碎し、これを中皿にプレス成型し、コンパクト状デオドラントパウダーを得る。

10 得られるコンパクト状デオドラントパウダーは使用中のケーキングがなく、肌上での使用感触が良好で、防臭効果、耐変色性も十分なものであった。

「実施例2-16」

[防臭スプレー]

15 (噴射剤)

n-ブタン 76.0 質量%

i-ブタン 15.0

(油分)

ジメチルポリシロキサン (1.5 mPa · s, 25°C) 5.0

20 (粉末部)

焼ミョウバン (平均粒径4.5  $\mu\text{m}$ ) 2.5

亜鉛イオンアンモニウムイオン、担持ゼオライト (平均粒径約0.5  $\mu\text{m}$ であって、粒子径15  $\mu\text{m}$ を超えるものが1%以下) 0.5

(添加剤)

25 イソプロピルミリステート 0.5

テトラ-2-エチルヘキサン酸ジグリセロールソルビタン 0.5



## 56

(製法) 粉末部をニーダーにて混合し、油分及び添加剤をブレンダーで混合した後、スプレー缶中に充填し、さらに噴射剤を充填し、防臭スプレーを得る。

5 得られる防臭スプレーは粉末部のプロペラント中での分散性が良好で、さらさらとした気持ち良い感触であり、防臭効果、耐変色性も十分に発揮するものである。

「実施例 2-17」

[ベビーパウダー]

10 (粉末部)

タルク 55.0 質量%

ミョウバン (平均粒径 25  $\mu\text{m}$ ) 25.0

炭酸カルシウム 17.0

15 銀イオン、銅・アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 8  $\mu\text{m}$  であって、粒子径 15  $\mu\text{m}$  を超えるものが 20% 以下) 2.3

(油分)

メチルフェニルポリシロキサン (13 mPa $\cdot$ s, 25 $^{\circ}$ C) 0.4

ジメチルポリシロキサン・ポリエチレングリコール共重合体 0.1

(添加剤)

20 防腐剤 0.2

(製法) 上記成分をブレンダーでよく攪拌混合しベビーパウダーを得る。

得られるベビーパウダーは、凝集せず、なめらかな使用感で、防臭効果、耐変色性も優れている。

25 「実施例 2-18」

[デオドラントスチック]

## 57

メチルトリメチコン	60.0質量%
スクワラン	10.0
炭化水素ワックス	10.0

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン、

- 5 アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約1.5  $\mu\text{m}$ であって、粒子径15  $\mu\text{m}$ を超えるものが1.5%以下） 10.0
- 焼ミョウバン（平均粒径7  $\mu\text{m}$ ） 9.0
- アルミニウム・ジルコニウム・ハイドロキシクロライド 1.0
- （製法）上記成分を混合したものを、容器に充填し、デオドラントスティック

10 を得る。

得られるデオドラントスティックは、腋下に塗布したところ、さらっとした良好な感触であり、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

「実施例2-19」

15 [ロールオン防臭化粧料]

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン	51.0質量%
エタノール	20.0
ソルビット	4.0

- 銅イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約10  $\mu\text{m}$ であって、粒子径15  $\mu\text{m}$ を超えるものが10%以下） 5.0
- 20 ミョウバン（平均粒径32  $\mu\text{m}$ ） 15.0
- アルミニウム・ジルコニウム・ハイドロキシクロライド 5.0
- （製法）上記成分を混合し、ロールオン容器に入れ、ロールオン防臭化粧料を得る。

25 得られるロールオン防臭化粧料は、粉末部の凝集が無く、さっぱりした使用感で肌をさらさらさせるものであり、防臭効果、耐変色性に優れたもので

ある。

「実施例 2-20」

〔ボディ洗浄料〕

5	N-ラウリル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン	6.0 質量%
	N-ラウリルメチルタウリンナトリウム	3.0
	ラウリン酸トリエタノールアミン	9.5
	ミリスチン酸トリエタノールアミン	9.5
	ラウリルイミダゾリニウムベタイン	5.0
10	ラウリルジエタノールアミド	5.0
	プロピレングリコール	7.0
	銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約 5 $\mu\text{m}$ であって、	
	粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 5%以下)	0.5
	焼ミョウバン（平均粒径 0.01 $\mu\text{m}$ ）	1.0
15	塩化アルミニウム	0.3
	アルミニウムヒドロキシクロライド	0.2
	メチルフェニルポリシロキサン（13 mPa·s, 25°C）	1.0
	精製水	残 余
	香料	0.01
20	防腐剤	0.1
	エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	0.01

（製法）精製水を 70°C に加熱し、他の成分を順次加え攪拌溶解する。常温まで冷却し、攪拌球入り樹脂ボトルに充填し、ボディ洗浄料を得る。

得られるボディ洗浄料は洗浄力、起泡力を有しながら、系の安定性、使用性（ざらつきのなさ）が良好で、防臭効果、耐変色性にも優れたものである。

## 「実施例 2 - 21」

## [カーマインローション]

	エタノール	12.5 質量%
5	(油分)	
	メチルトリメチコン	2.0
	(保湿剤)	
	グリセリン	2.0
	1, 3ブチレングリコール	2.0
10	(粉末剤)	
	酸化鉄 (ベンガラ)	0.15
	酸化亜鉛	0.5
	銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 1.5 $\mu\text{m}$ であ って、粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 0.2% 以下)	0.5
15	ミョウバン (平均粒径 36 $\mu\text{m}$ )	0.5
	カオリン	1.5
	(薬剤)	
	カンファー	0.2
	フェノール	0.02
20	香料	0.01
	退色防止剤	0.01
	精製水	残 余
	(製法) エタノール、保湿剤、油分に香料を入れて溶解した。精製水にカン ファー、フェノールを溶解し、ここに、粉末剤、退色防止剤及び前述のエタ ノール保湿剤相を加え攪拌し、粉末剤を湿潤分散した。160メッシュ程度 25 でろ過してカーマインローションを得た。	

## 60

上記カーマインローションは、日焼け後の肌のほてりを静める効果を有するとともに、ざらつきのない使用性、防臭効果及び耐変色性に優れたものである。

## 5 「実施例 2-22」

[エッセンスオイル]

(油分)

オリーブ油	39.69質量%
-------	----------

10 流動パラフィン	25.0
------------	------

スクワラン	20.0
-------	------

(粉末)

ジメチルポリシロキサン (6 m P a · s , 25 °C)	3.0
-----------------------------------	-----

銀イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 5

15 $\mu$ mであって、粒子径 15 $\mu$ mを超えるものが 20 %以下)	2.0
--	-----

焼ミョウバン (平均粒径 3 $\mu$ m)	10.0
-------------------------	------

(その他)

ビタミンEアセテート	0.2
------------	-----

酸化防止剤	0.1
-------	-----

20 香料	0.01
-------	------

(製法) 油分に粉末薬剤、酸化防止剤、香料を炭化し攪拌して得られたオイルを攪拌球入り樹脂ボトルに充填しエッセンスオイルを得る。

上記エッセンスオイルは使用性 (ざらつきのなさ) が良好で防臭効果、耐変色性に優れたものである。

「実施例 2-23」

## 61

〔洗顔料〕

(脂肪酸)

	ステアリン酸	10.0 質量%
	パルミチン酸	10.0
5	ミリスチン酸	10.0
	ラウリン酸	4.0

(油分)

	メチルフェニルポリシロキサン (13 mPa · s, 25℃)	2.0
--	----------------------------------	-----

(アルカリ)

10	水酸化カリウム	6.0
----	---------	-----

(保湿剤)

	PEG1500	10.0
	グリセリン	15.0

(界面活性剤)

15	グリセロールモノステアリン酸エステル	2.0
	POE (20) ソルビタンモノステアリン酸	2.0

(粉末)

銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 10  $\mu$ m であつて、粒子径 15  $\mu$ m を超えるものが 20% 以下)

20	ミョウバン (平均粒径 9 $\mu$ m)	2.0
	防腐剤	0.1
	エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	0.05
	香料	0.01
	精製水	残余

- 25 (製法) 脂肪酸、油分、保湿剤、防腐剤を加熱溶解し 70℃ に保つ。予めアルカリを溶解してあつた精製水を、攪拌している油相中に添加する。添加後

## 62

は暫く 70℃に保ち中和反応を終了させる。次に、融解した界面活性剤、キレート剤、香料、及び粉末を添加し、攪拌混合、脱気、ろ過の後冷却を行い、洗顔料を得る。

上記洗顔料は、洗浄力、起泡性に優れ、かつ、ざらつきのない良好な使用

5 性を有し、防臭効果、耐変色性にも優れている。

## 「実施例 2-24」

[パック (ピールオフタイプ)]

(皮膜剤)

10 ポリ酢酸ビニルエマルジョン 15.0 質量%

ポリビニルアルコール 10.0

(保湿剤)

ソルビトール 5.0

PEG 400 5.0

15 (油分)

ホホバ油 2.0

メチルフェニルポリシロキサン (13 mPa · s, 25℃) 1.0

スクワラン 1.0

(界面活性剤)

20 POE ソルビタンモノステアリン酸エステル 1.0

(粉末)

酸化チタン 4.0

銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径約 1.5 μm であ  
って、粒子径 1.5 μm を超えるものが 2% 以下) 3.0

25 焼ミョウバン (平均粒径 4.5 μm) 4.0

タルク 4.0

## 63

(アルコール)

エタノール	8.0
香料	0.01
防腐剤	0.1
5 精製水	残 余

(製法) 精製水に粉末を加え十分分散した後保湿剤を添加し、70～80℃に加熱後皮膜剤を添加し溶解する。エタノールに香料、防腐剤、界面活性剤、油分を添加する。これを前述の水相に加え混合した。脱気、ろ過、冷却しパックを得る。

- 10 上記パックは使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

「実施例2-25」

〔プレストパウダー〕

## 15 (粉末)

ミョウバン（平均粒径0.4μm）	50.0質量%
アルミニウムヒドロキシクロリド	1.0
銀イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約6μmであって、粒子径15μmを超えるものが15%以下）	5.0

## 20 タルク 37.0

(油分)

流動パラフィン	2.0
メチルフェニルポリシロキサン（13mPa・s, 25℃）	1.0
香料	適 量

- 25 (製法) 粉末成分を十分混合した後に、油分に溶解した香料を均一に噴霧し混合する。この粉末を粉碎した後に圧縮成型を行い、プレストパウダーを得



## 64

る。

上記プレストパウダーは使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

## 5 「実施例 2-26」

〔石鹼〕

	ラウリン酸モノグリセリド硫酸エステルナトリウム	残 余
	ラウリル硫酸エステルナトリウム	10.0 質量%
	ヤシ油脂肪酸ナトリウム	30.0
10	セチルアルコール	3.5
	メチルフェニルポリシロキサン（13 mPa・s, 25℃）	0.5
	銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約1.5 μmであ って、粒子径15 μmを超えるものが1%以下）	1.0
	焼ミョウバン（平均粒径5 μm）	4.0
15	香料	0.01
	染料	0.01
	酸化防止剤	0.1
	エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	0.01

（製法）上記成分を混合機に加え、混合攪拌した後、ロール、プロッターに

20 かけ、練りと圧縮を加え、棒状に成型して押し出し、これを型打ちして石鹼を得る。

上記石鹼は使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

## 25 「実施例 2-27」

〔エモリエントローション〕

## 65

(油分)

セチルアルコール 1.0 質量%

ミツロウ 0.5

ワセリン 2.0

5 スクワラン 6.0

ジメチルポリシロキサン (1.5 mPa·s, 25℃) 2.0

(アルコール)

エタノール 5.0

(保湿剤)

10 グリセリン 4.0

1,3ブチレングリコール 4.0

(界面活性剤)

POE (10) モノオレイン酸エステル 1.0

グリセロールモノステアリン酸エステル 1.0

15 (粘液質)

クインスード抽出液 (5%水溶液) 20.0

(粉末)

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (平均粒径 3.5 μm であって、粒子径 15 μm を超えるものが 5% 以下)

20 2.0

ミョウバン (平均粒径 12 μm) 1.0

フェノキシエタノール 0.05

色剤 0.01

香料 0.01

25 精製水 残余

(製法) 精製水に保湿剤、色剤を加え、70℃に加熱調整する。油分に界面

## 66

活性剤、防腐剤を加え、70℃に加熱調整する。これを先の水相に加え予備乳化を行う。これにクインスシード抽出液、粉末及びエタノールを加え攪拌、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、脱気、ろ過、冷却を行い、エモリエントローションを得る。

- 5 上記エモリエントローションは使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

## 「実施例2-28」

## 〔油性ジェル（乳化タイプ）〕

## 10 （油分）

流動パラフィン	10.0質量%
グリセロールトリ-2-エチルヘキサン酸エステル	48.0
デカメチルシクロペンタシロキサン	2.0

## （保湿剤）

15 ソルビトール	10.0
PEG400	5.0
（界面活性剤）	
ラウロイルメチルタウリンナトリウム	5.0
POEオクチルドデシルアルコールエーテル	10.0

## 20 （粉末）

銀イオン、亜鉛イオンアンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約2.0μmであって、粒子径15μmを超えるものが3%以下）	2.0
焼ミョウバン（平均粒径18μm）	2.0
香料	0.01

25 精製水	残 余
--------	-----

（製法）精製水に保湿剤、アシルメチルタウリンを加え70℃に加熱調整す

## 67

る。油分にP O Eオクチルドデシルエーテル、香料を加え70℃に加熱調整する。これと粉末を先の水相に徐々に添加する。ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、脱気、ろ過、冷却を行い油性ジェルを得る。

上記油性ジェルは使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れ

5 たものである。

## 「実施例2-29」

〔クリーム〕

（油分）

10	セチルアルコール	5.0質量%
	ステアリン酸	3.0
	メチルフェニルポリシロキサン（13mPa・s, 25℃）	1.0
	ワセリン	4.0
	スクワラン	9.0
15	グリセロールトリ2-エチルヘキサン酸エステル	7.0
	（保湿剤）	
	ジプロピレングリコール	5.0
	グリセリン	5.0
	（界面活性剤）	
20	プロピレングリコールモノステアリン酸エステル	3.0
	P O E（20）セチルアルコールエーテル	3.0
	（アルカリ）	
	トリエタノールアミン	1.0
	（粉末）	
25	銀イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト（平均粒径約1.5μmであ って、粒子径15μmを超えるものが1.5%以下）	1.0

## 68

ミョウバン (平均粒径 0.9 $\mu\text{m}$ )	0.1
防腐剤	0.1
酸化防止剤	0.05
香料	0.01
5 精製水	残 余
<p>(製法) 精製水に保湿剤、アルカリを加え、70℃に調整する。油分を加熱溶解後、界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、香料を加え70℃に調整する。これを先の水相に添加し予備乳化を行う。粉末を加えてホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、脱気、ろ過、冷却を行う。</p>	
10 上記クリームは、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。	

## 「実施例 2-30」

## 〔ウェットシート〕

15 イオン交換水	65.38 質量%
エタノール	30.00
銀・亜鉛・アンモニウム担持ゼオライト (平均粒径 3 $\mu\text{m}$ であって、粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 1% 以下)	1.0
20 ミョウバン (平均粒径 0.09 $\mu\text{m}$ )	3.0
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル	0.4
クエン酸	0.04
クエン酸ナトリウム	0.04
25 アデニン	0.05
エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム	0.05

## 69

カンファー 0.01

メントール 0.03

(製法) 水溶性成分をイオン交換水に良く溶解した後、不溶性成分を加えて良く分散しながら不織布に浸漬させた後、アルミパウチパックに充填して得

5 られる。

上記ウェットシートは、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

「実施例2-31」

10 [パウダーインパフ]

タルク 69.66質量%

ポリメチルシルセスキオキサン球状粉末 10.0

球状アルギン酸カルシウム粉末 3.0

銀・亜鉛・アンモニウム担持ゼオライト（平均粒径10 $\mu$ mであって、粒子  
15 径15 $\mu$ mを超えるものが18%以下） 2.0

焼ミョウバン（平均粒径6 $\mu$ m） 5.0

エチルパラベン 0.1

サリチル酸 0.2

微粒子酸化亜鉛（平均粒径60nm） 5.0

20 酸化亜鉛被覆球状ポリエチレン粉末 5.0

酸化鉄（黄） 0.015

酸化鉄（赤） 0.025

(製法) 上記成分をヘンシェルミキサーにて良く混合したのち、パルペライザーで解砕したものを、不織布製の袋に充填し、これをパフに内蔵して得ら

25 られる。

上記パウダーインパフは、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色

## 70

性に優れたものである。

「実施例 2-32」

〔デオドラントスティック（ワックス系）〕

5	デカメチルシクロペンタシロキサン	0.1 質量%
	ジメチルポリシロキサン（1.5 mPa・s, 25℃）	10.0
	ステアリルアルコール	8.0
	ポリオキシプロピレン（40）ブチルエーテル	7.0
	セスキソステアリン酸ソルビタン	2.5
10	硬化ヒマシ油	1.5
	ミョウバン（平均粒径 0.15 μm）	20.0
	銀・亜鉛・アンモニウム担持ゼオライト（平均粒径 3.0 μm であって、粒子径 15 μm を超えるものが 10% 以下）	18.0
	タルク	10.7
15	微粒子酸化亜鉛（平均粒径 60 nm）	1.0
	ヒドロキシプロピルーβ-サイクロデキストリン	0.1
	酸化亜鉛被覆球状ナイロン 12	1.0
	エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム	0.1

（製法）油性成分を加熱融解し、良く混合した後、粉末成分を加えて加熱し

- 20 ながらホモミキサーにて均一に分散混合して型に流し込み、冷却しスティックを得る。

上記デオドラントスティックは、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

25 「実施例 2-33」

〔デオドラントスティック（ノンオイル系）〕

## 7 1

	タルク	49.0 質量%
	セリサイト	20.0
	(ジメチコン/ビニルジメチコン)・クロスポリマー球状粉末	5.0
	焼ミョウバン (平均粒径 4 $\mu\text{m}$ )	10.0
5	ポリメチルシルセスキオキサン球状粉末	5.0
	銀・亜鉛・アンモニウム担持ゼオライト (平均粒径 0.9 $\mu\text{m}$ であって、粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 0.3 % 以下)	10.0
	ケイ酸アルミニウムマグネシウム	1.0
	(製法) ケイ酸アルミニウムマグネシウムの重量の1部に対して20部のイオン	
10	交換水を良く混合してゲル状にした後、他の成分を十分に混合分散し、スラリーとしたのち、型に流し込み、これを乾燥機に入れて水分を蒸発させ、冷却してスティックを得る。	
	上記デオドラントスティックは、使用性 (ざらつきのなさ)、防臭効果、耐変色性に優れたものである。	
15	「実施例 2-34」	
	〔水性ジェル〕	
	POE(14)POP (7) ジメチルエーテル	7.0 質量%
	PEG 1500	8.0
20	銀・銅・アンモニウム担持ゼオライト (平均粒径 5 $\mu\text{m}$ であって、粒子径 15 $\mu\text{m}$ を超えるものが 20 % 以下)	1.0
	ミョウバン (平均粒径 10 $\mu\text{m}$ )	3.0
	カルボキシビニルポリマー	0.4
	メチルセルロース	0.2
25	POE(15)オレイルアルコールエーテル	1.0
	水酸化カリウム	0.1



## 72

ε-ポリリジン	0.2
エデト酸四ナトリウム	0.05
香料	0.1
精製水	78.95

- 5 (製法) 精製水に水溶性高分子を均一に溶解させた後、ε-ポリリジン、エデト酸四ナトリウムを溶解し、POE(14)POP(7)ジメチルエーテルに界面活性剤を加え、加熱溶解し、これに香料を加える。先に調製した水相を徐々に添加し、最後に水酸化カリウム水溶液を添加し、中和のため十分に攪拌して得られる。
- 10 上記水性ジェルは、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

## 「実施例2-35」

## 〔薬用ボディー洗浄料〕

- 15 ラウリル硫酸エステルトリエタノールアミン塩  
(40%水溶液) 40.0質量%
- ラウリルポリオキシエチレン(3モル)硫酸ナトリウム塩  
(30%水溶液) 20.0
- ラウリルジエタノールアミド 5.0
- 20 銀・亜鉛・アンモニウム担持ゼオライト（平均粒径3.5μmであって、粒子径15μmを超えるものが1%以下） 2.0
- ミョウバン（平均粒径42μm） 2.0
- グリセリンモノパルミチン酸エステル 1.0
- ラノリン誘導体 2.0
- 25 プロピレングリコール 5.0
- 精製水 残 余

## 73

香料

適 量

染料

適 量

エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム（二水塩）

適 量

- 5 (製法)水溶性成分を良く混合した後、粉末成分を加えて良く混合分散しながら、容器に充填して得られる。使用時には良く振って用いる。

上記ボディー洗剤は、使用性（ざらつきのなさ）、防臭効果、耐変色性に優れたものである。

10 [請求の範囲7～8の発明]

「表3-1」及び「表3-2」に示す処方で、粉末ローションタイプの制汗ローションを調製し、衣類へ一定量（ $4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）塗布した。日光を暴露（10分）し、通常の衣類用洗剤と洗濯機による洗濯の後、汚染着の度合いを目視により評価した。比較例として、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレ

- 15 ン2-デシルテトラデシルエーテル（20～28E.O.）（10～16P.O.）を配合しない処方、ポリオキシエチレン（E.O.60）硬化ひまし油を配合した処方について検討した。汚染着の度合いは、皮膚外用剤として許容範囲にある場合を○、そうでない場合を×として評価した。

表 3 - 1

	実施例			比較例			
	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-4
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール（95度）合成	50	50	50	50	50	50	50
アルミニウムハイドロキシクロライド50%水溶液（制汗剤）	20	20	20	20	20	20	20
抗菌性ゼオライトA（防腐剤）	1	1	1	1	1	1	1
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテル（27E. O.）（11 P. O.）	0.1	0.5	2.5	—	—	—	—
ポリオキシエチレン（E. O. 60）硬化ひまし油	—	—	—	—	0.1	0.5	2.5
合計	100	100	100	100	100	100	100
汚染着	○	○	○	×	×	×	×

抗菌性ゼオライトA：銀イオン、亜鉛イオン担持ゼオライト（平均粒径約1.5  $\mu\text{m}$ ）

表 3 - 2

	実施例			比較例			
	3-4	3-5	3-6	3-5	3-6	3-7	3-8
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール (95度) 合成	50	50	50	50	50	50	50
アルミニウムハイ ドロキシクロライ ド50%水溶液 (制 汗剤)	20	20	20	20	20	20	20
抗菌性ゼオライト B (防腐剤)	1	1	1	1	1	1	1
ポリオキシエチレ ンポリオキシプロ ピレン2-デシルテ トラデシルエーテ ル (27E. O.) (11 P. O.)	0.1	0.5	2.5	—	—	—	—
ポリオキシエチレ ン (E. O. 60) 硬化 ひまし油	—	—	—	—	0.1	0.5	2.5
合計	100	100	100	100	100	100	100
汚染着	○	○	○	×	×	×	×

抗菌性ゼオライト B : 銀イオン、亜鉛イオン、アンモニウムイオン担持ゼオライト (シナネンゼオミック株式会社製 ゼオミック A J 1 0 N、平均粒径約 1. 5  $\mu$  m)

5

上記の結果から、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテル (20~28E. O.) (10~16P. O.) を配合していない比較例及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテル (20~28E. O.) (10~16P. O.) の代わりにポリオキシエチレン (E. O. 60) 硬化ひまし油を配合した比較例においては、汚染着が大きいことが分かる。

10

これに対して、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテル (20~28E. O.) (10~16P. O.) を配合した実施例においては、汚染着が極めて小さく、皮膚外用剤としての許容範囲内であり、優れた耐汚

## 76

染着効果を発揮していることが分かる。

以下に本発明のその他の実施例を挙げる。

「実施例 3-7」 プレストパウダー

アルミニウムハイドロキシクロライド 5 質量%

5 酸化亜鉛（亜鉛華） 5

タルク 残余

流動パラフィン 3

抗菌性ゼオライト B 10

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

10 2-デシルテトラデシルエーテル（20E.0.）  
（16P.0.） 0.01

「実施例 3-8」 ルースパウダー

アルミニウムハイドロキシクロライド 5 質量%

15 酸化亜鉛（亜鉛華） 5

タルク 残余

抗菌性ゼオライト B 10

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

2-デシルテトラデシルエーテル

20 （22E.0.）（15P.0.） 0.05

「実施例 3-9」 化粧水型スプレー

（原液処方）

精製水 10 質量%

25 アルミニウムハイドロキシクロライド 10

無水エチルアルコール 残余

## 77

	ミリスチン酸イソプロピル	2
	1, 3 ブチレングリコール	3
	抗菌性ゼオライト B	1
	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
5	2-デシルテトラデシルエーテル	
	(26E. 0.) (13P. 0.)	1
	(充填処方)	
	原液	5 0
	L P G	5 0
10		
	「実施例 3-10」 パウダースプレー	
	アルミニウムヒドロキシクロライド	2 0 質量%
	無水ケイ酸	1 5
	タルク	2 0
15	酸化亜鉛 (亜鉛華)	5
	ミリスチン酸イソプロピル	残余
	ジメチルポリシロキサン	1 0
	ソルビタン脂肪酸エステル	3
	抗菌性ゼオライト B	5
20	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
	2-デシルテトラデシルエーテル	
	(24E. 0.) (12P. 0.)	0. 1
	(充填処方)	
	原液	1 0
25	L P G	9 0

## 78

## 「実施例 3-11」 パウダースプレー

	ミョウバン	20 質量%
	無水ケイ酸	15
	タルク	20
5	酸化亜鉛（亜鉛華）	5
	ミリスチン酸イソプロピル	残余
	ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン ランダム重合体メチルエーテル	10
	ソルビタン脂肪酸エステル	3
10	抗菌性ゼオライト B	5
	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン 2-デシルテトラデシルエーテル (27E. 0.) (11P. 0.) (充填処方)	0. 1
15	原液	10
	L P G	90
	「実施例 3-12」 スティック	
	アルミニウムハイドロキシクロライド	20 質量%
20	タルク	8
	酸化亜鉛（亜鉛華）	5
	固形パラフィンワックス	2
	ステアリルアルコール	8
	流動パラフィン	15
25	環状ジメチルポリシロキサン	残余
	ソルビタン脂肪酸エステル	1

	抗菌性ゼオライト B	5
	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
	2-デシルテトラデシルエーテル	
	(22E. O.) (15P. O.)	4
5		
	「実施例 3-13」 クリーム	
	精製水	残余
	スクワラン	20 質量%
	環状ジメチルポリシロキサン	15
10	ジイソステアリン酸グリセリン	3
	コハク酸ジエトキシエチル	5
	有機変性モンモリロナイト	1.5
	1,3ブチレングリコール	5
	抗菌性ゼオライト A	5
15	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
	2-デシルテトラデシルエーテル	
	(24E. O.) (13P. O.)	2
	「実施例 3-14」 乳液	
20	精製水	残余
	アルミニウムハイドロキシクロライド	20 質量%
	パラメトキシケイ皮酸オクチル	5
	4-tertブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン	1
	疎水化処理酸化亜鉛	5
25	ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン	
	ランダム重合体メチルエーテル	10



80

	シリコーンオイル	15
	シリコーンレジン	1
	ジイソステアリン酸グリセリン	1
	有機変性モンモリロナイト	0.5
5	1, 3ブチレングリコール	5.5
	抗菌性ゼオライトB	13
	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
	2-デシルテトラデシルエーテル	
	(25E.O.) (11P.O.)	1
10		
	「実施例3-15」 軟膏	
	精製水	残余
	アルミニウムヒドロキシクロライド	20質量%
	グリセリン	10
15	1, 3ブチレングリコール	3
	苛性カリ	0.25
	ステアリン酸	2
	ステアリン酸モノグリセリド	2
	セタノール	1
20	流動パラフィン	5
	ワセリン	2
	抗菌性ゼオライトB	1
	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
	2-デシルテトラデシルエーテル	
25	(20E.O.) (16P.O.)	2.5

## 「実施例 3-16」 ジェル

精製水

残余

アルミニウムハイドロキシクロライド

20 質量%

ジプロピレングリコール

5

5 PEG 1500

5. 5

カルボキシビニルポリマー

0. 4

メチルセルロース

0. 2

POE (15) オレイルアルコールエーテル

0. 5

水酸化カリウム

0. 1

10 EDTA

0. 02

抗菌性ゼオライト B

5

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

2-デシルテトラデシルエーテル

(26E. 0.) (12P. 0.)

0. 3

15

## 「実施例 3-17」 ウェットシート

精製水

残余

無水エチルアルコール

35 質量%

ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油

0. 1

20 クエン酸 (食品)

0. 02

クエン酸ナトリウム

0. 06

抗菌性ゼオライト B

2

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

2-デシルテトラデシルエーテル

25 (26E. 0.) (12P. 0.)

0. 01

## 産業上の利用可能性

(1) 本発明によれば、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において、皮膚外用剤の変色を防止したり変色の度合いを緩和したりする効果を発揮する皮膚外用剤を提供できる。

- 5 (2) 本発明によれば、粉末成分の分散性及び耐変色性等の製剤安定性に優れ、かつ使用感触に優れた皮膚外用剤が提供される。本発明の皮膚外用剤は、抗菌性ゼオライト、ミョウバン、焼ミョウバン等の粉末の分散性が良いため、粉末の凝集が起こらず、使用性（ざらつきのなさ）に優れている。さらに、耐変色性に優れる。

- 10 (3) 本発明によれば、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において、皮膚外用剤の衣類への付着による汚染着を防止したり、汚染着の度合いを緩和したりする効果を発揮する皮膚外用剤を提供できる。

本発明は、抗菌性ゼオライトを配合した皮膚外用剤において、衣類への付着による汚染着を防止したり、汚染着の度合いを緩和したりする効果を発揮

- 15 する。

## 83

## 請求の範囲

1. 抗菌性ゼオライトとエチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三塩とを含有する皮膚外用剤。
- 5 2. 抗菌性ゼオライトと、ミョウバン及び／又は焼ミョウバンとを含有する皮膚外用剤。
3. 前記抗菌性ゼオライトの含有量が防臭化粧料全量に対して0.1～90質量%である請求の範囲第2項記載の皮膚外用剤。
4. 前記ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの含有量が、前記抗菌性ゼオ
- 10 ライトの含有量に対して、質量比で0.1以上である請求の範囲第2又は3項記載の皮膚外用剤。
5. 前記抗菌性ゼオライトの含有量が防臭化粧料全量に対して0.1～70質量%であり、前記ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの含有量が皮膚外用剤全量に対して0.01～80質量%である請求の範囲第2、3又は4項
- 15 記載の皮膚外用剤。
6. 前記抗菌性ゼオライトの平均粒径が10 $\mu$ m以下であり、粒度分布において粒径が15 $\mu$ mを超えるものが20%以下であり、前記ミョウバン及び／又は焼ミョウバンの平均粒径が0.01～50 $\mu$ mである請求の範囲第2、3、4又は5項記載の皮膚外用剤。
- 20 7. 抗菌性ゼオライトとポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルとを含有する皮膚外用剤。
8. 前記ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-デシルテトラデシルエーテルのポリオキシエチレン単位が、20～28E.O.で、ポリオキシプロピレン単位が、10～16P.O.であることを特徴とする請求の範囲第
- 25 7項記載の皮膚外用剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13406

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> A61K7/38, 7/32, 7/48, 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> A61K7/38, 7/32, 7/48, 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JICST (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-302626 A (Kao Corp.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims (Family: none)	2-6
X	JP 8-26956 A (Shinagawa Nenryo Kabushiki Kaisha), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; Par. Nos. [0028], [0058] (Family: none)	2-8
A	WO 02/19981 A2 (JOHNSON & JOHNSON GMBH.), 14 March, 2002 (14.03.02), Particularly, Claim 9 & EP 1335700 A1 & AU 2002/12219 A5	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 January, 2004 (27.01.04)

Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13406

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 01/64171 A2 (L'oreal),  07 September, 2001 (07.09.01),  Particularly, Claims 20, 30  &amp; EP 1261312 A2 &amp; US 6562327 B1  &amp; BR 2001/8907 A &amp; JP 2003-524658 A</p>	1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/38, 7/32, 7/48, 7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/38, 7/32, 7/48, 7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JICST (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-302626 A (花王株式会社) 2000.10.31 特許請求の範囲参照 ファミリーなし	2-6
X	JP 8-26956 A (品川燃料株式会社) 1996.01.30 特許請求の範囲, 段落【0028】 【0058】 参照 ファミリーなし	2-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 裕美



4C 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 02/19981 A2 (JOHNSON & JOHNSON GMBH) 2002.03.14 特に特許請求の範囲第9項参照 &EP 1335700 A1                      &AU 2002/12219 A5	1
A	WO 01/64171 A2 (L'oreal) 2001.09.07 特に特許請求の範囲第20, 30項参照 &EP 1261312 A2                      &US 6562327 B1                      &BR 2001/8907 A &JP 2003-524658 A	1